KRITISCHE BETRACHTUNG DER ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER FESTKÖRPER-NMR-METHODE AUF POLYMERE AM BEISPIEL DES POLYÄTHYLENS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Wolfgang Klüver
aus Lübeck

Marburg/Lahn 1979

KRITISCHE BETRACHTUNG DER ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER FESTKÖRPER-NMR-METHODE AUF POLYMERE AM BEISPIEL DES POLYÄTHYLENS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Wolfgang Klüver
aus Lübeck

Marburg/Lahn 1979

Inhalt: Seite

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Theorie der kernmagnetischen Resonanz 4
   1. Das starre Gitter 4
   2. Bewegliche Atome 8
   3. Polymerketten 10
      1. Spektrenzerlegung nach Bergmann 11
      2. Spektrenzerlegung in Lorentzkurven 13
      3. Parametrisierung des "Kristallinen Signals" 14

3.1. Ausführung der Messungen 16
   2. Probenmaterial 17
   3. Auswertung der Meßkurven 18

4. Ergebnisse 20

5. Zusammenfassung und Ausblick 36

Anhang:

A.1. Fouriertransformation der "Pake-Funktion" 38

A.2. Strukturdaten von Polyäthylen 41

A.3. Berechnung des zweiten Momentes von Polyäthylen 48

A.4. Kristallanteilbestimmung von Polyäthylen 54

A.5. Variationsprogramm 57

A.6. Literaturverzeichnis 61

UNIV. LEIDEN BIBL.

1. Einleitung und Problemstellung

Die kernmagnetische Resonanz benutzt das magnetische Moment von Atomkernen mit resultierendem Spin als atomare Magnetfeldsonde und erlaubt damit Aussagen über die strukturbedingte Umgebung der Atome.

In Flüssigkeiten sorgt der relativ große Abstand zwischen den Molekülen und die Brownsche Molekularbewegung dafür, daß die intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen im zeitlichen Mittel wesentlich geringer als die intramolekularen Wirkungen der Kernmomente sind, sodaß insbesondere Molekülparameter über "chemical shift" und "Kopplungskonstante" erhalten werden.

In fester Materie sind die Abstände zwischen den Molekülen nur wenig größer als die atomaren Abstände und die Bewegungen der Moleküle relativ langsam, sodaß hier eine komplexe Überlagerung der magnetischen Momente der Nachbarmoleküle mit den Wirkungen der Kernspins innerhalb des Moleküls stattfindet. Informationen über die Anordnung der Atome können in diesem Fall aus der Form und Breite der Resonanzlinie gewonnen werden.

In polymeren Festkörpern finden neben Effekten des starren Festkörpergitters in bestimmten Temperaturbereichen flüssigkeitsähnliche Bewegungen der Molekülketten statt. Diese Tatsache läßt erwarten, daß man in festen Polymeren mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz gleichzeitig Strukturdaten von starren Kettensegmenten und Bewegungsparameter von flexiblen Molekülteilen sowie die relativen Anteile der in den einzelnen Strukturen befindlichen Kernspins bestimmen kann. Die Untersuchung des Kristallanteils eines teilkristallinen Polymeren oberhalb des Glaspunktes ist daher beispielsweise durch eine Zerlegung des NMR-Signals in Anteile der starren und beweglichen Spins möglich und seit der initiierenden Arbeit von Wilson und Pake[6] 1953 ein häufig diskutiertes Thema[10,13,14,15,22,25,26,30,38,39,40].

Fortschritte in der apparativen Ausstattung zur Steigerung der Empfindlichkeit und der theoretischen Grundlagen zur Signalberechnung führten weiterhin zu Aussagen über Struktur und Orientierungsparameter der starren Kettensegmente sowie über Anordnung und temperaturbedingte Bewegungsmöglichkeiten der Ketten in amorphen Bereichen[7,12,19,37]. Ergänzend zu den Resonanzabsorptionsmessungen erlauben NMR-Impulsspektrometer die Messung von Spin-Gitter-Relaxationen unter verschiedenen Bedingungen (rotating frame methods) und erweitern damit den Bereich der untersuchbaren Bewegungsfrequenzen der amorphen Ketten. Eine ausführliche Darstellung dieser Einsatzmöglichkeiten von NMR-Methoden für feste Polymere gibt ein Review von McBrierty[32], in dem vor allem die Aussagekraft und Grenzen der einzelnen Methoden diskutiert wird. Als weitere Einsatzmöglichkeiten der kernmagnetischen Resonanz sind zu erwähnen:

- Sequenzanalyse z.B. bei Copolymeren über protonenentkoppelte ^{13}C-Resonanz oder über spezielle Impulsfolgen zur Eliminierung der Dipol-Wechselwirkung,
- Orientierungsbestimmung der amorphen Kettensegmente über ^{2}D-Quadrupolresonanz,
- Oberstrukturuntersuchungen durch Messung der Spindiffusion.

Die folgende Arbeit befaßt sich - aufbauend auf den Ergebnissen von Bergmann[13,25,26,31,40] - mit dem Problem der Zerlegung des NMR-Signals von Polyäthylen in Anteile der starren und beweglichen Kettensegmente zur Bestimmung von z.B. Kristallanteil und Bewegungsmechanismen in amorphen Bereichen. Die im Unterschied zu Bergmann nicht im Frequenzbereich, sondern im Zeitbereich registrierten Meßkurven (Relaxationskurven statt Resonanzkurven) legen eine Approximation der Signale aus den amorphen Bereichen durch exponentielle Relaxationen bzw. lorentzförmige Resonanzkurven nahe. Mit diesem Ansatz ergeben sich aber wesentlich

kleinere Werte für den Kristallanteil, als aus anderen Verfahren (Dichtebestimmung, Calorimetrie) zu erwarten sind. Da bei der Breitlinienkernresonanz und dem Zerlegungsverfahren nach Bergmann[40] derartige Probleme nicht auftreten, konnte ein Fehler im Verfahren der Impuls-Kernresonanz vermutet werden. Nach sorgfältiger Prüfung wurden jedoch apparative Fehler ausgeschlossen[41] und es stellte sich heraus, daß die Diskrepanzen zwischen Resonanz- und Relaxationsmessungen nicht auf das Meßverfahren, sondern auf das Verfahren der Kurvenzerlegung zurückzuführen sind. In der vorliegenden Arbeit soll daher die Zerlegung des Kernresonanzsignals in Lorentzkurven im Vergleich zum Verfahren von Bergmann[40] untersucht und neue Aspekte bzgl. der Aussagemöglichkeiten der kernmagnetischen Spin-Spin-Relaxation bzw. Breitlinienkernresonanz über Kristallanteil und Kettenbeweglichkeit diskutiert werden.

2. Theorie der kernmagnetischen Resonanz

2.1. Das starre Gitter

Im starren Gitter ergibt sich das Magnetfeld am Ort eines Atomkerns aus der Oberlagerung der magnetischen Momente der umliegenden Atome. Die quantenmechanische Wechselwirkung der Spins untereinander macht es aber bereits für ein System aus vier Spins sehr aufwendig und für größere Systeme nahezu unmöglich, das Magnetfeld und damit die Resonanzlinie als Mittelwert über alle Kernspins zu bestimmen[17,28]. Da das Dipolfeld der magnetischen Momente mit r^{-3} abnimmt, kann man sich in manchen Fällen helfen, indem man nur die Wirkung des nächsten Nachbarn exakt berücksichtigt und die entfernteren Spins pauschal erfaßt. Ein gutes Beispiel dafür sind die Arbeiten von Pake, Gutowski, Andrew, Berson u.a. [1,2,3,4], die für Kristallwasser in $CaSO_4$, 1,2-Dichloräthan und andere Substanzen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der theoretisch berechneten und experimentellen Resonanzlinien finden.

Für Polyäthylen erscheint das Beispiel des Dichloräthan sehr geeignet: Die Protonen am C-Atom bilden ein Spinpaar relativ weit von anderen Spins entfernt. Jedes der Protonen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ befindet sich in einem äußeren Magnetfeld H_0 plus dem Feld des Nachbarspins, das je nach Orientierung dieses Spins und dessen Abstandsvektors $\vec{r}$ den Wert $\pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \Theta - 1)$ hat. ($\mu = \frac{1}{2} \gamma \hbar$: magnet. Moment, Θ: Winkel des Protonenverbindungsvektors $\vec{r}$ zum Feld $\vec{H}_0$)
Die entfernteren Protonen tragen zwar auch zum lokalen Feld bei, sollen aber zunächst unberücksichtigt bleiben. Unter diesen Voraussetzungen zeigt ein Spin Resonanzabsorption bei

$$\omega = \gamma \left(H_0 \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \Theta - 1)\right)$$

In einem polykristallinen Material führt die Mittelung über alle Orientierungen zu der Häufigkeitsverteilung der Re-

sonanzfrequenzen (Pake-Funktion):

$$p\ (\Delta\omega) \sim (a + \Delta\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{für } -a < \Delta\omega < 2a$$
$$+ (a - \Delta\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{für } -2a < \Delta\omega < a$$

$$\text{mit } a = \frac{3\mu\gamma}{2r^3}\ ,\ \Delta\omega = \omega - \gamma H_0$$

Bei ausreichender Entfernung sind die magnetischen Feldstärken der übrigen Spins sehr gering, sodaß man sie im Mittel als eine gaußförmige Feldstärkenverteilung G (H) um null mit einer Breite σ - abhängig von der Abstandsverteilung - ansetzen kann. Das bedeutet, daß man gemäß der Verteilungsfunktion G (H) eine bestimmte Anzahl von einzelnen um $\omega = \gamma H$ verschobenen Resonanzkurven erhält, deren Oberlagerung durch ein Faltungsintegral beschrieben werden kann:

$$F\ (\Delta\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} p\ (\Delta\omega) \cdot \exp\{(\Delta\omega - \omega^*)^2 / 2\ \sigma^2\}\ d\ \omega^*$$

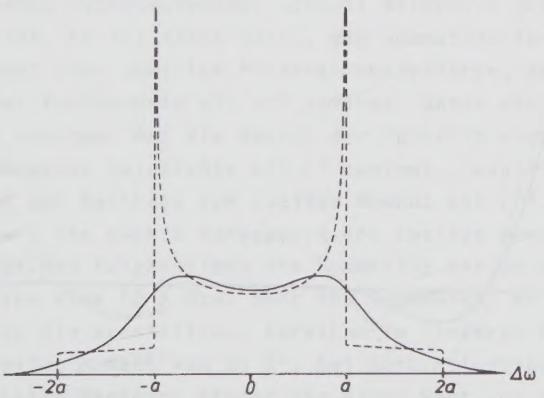

Abb. 1: Schematische Darstellung von p ($\Delta\omega$) ------
(Pake-Funktion) und F ($\Delta\omega$) ———

Die mit NMR-Impulsspektrometern meßbare Magnetisierungskurve ist die Fouriertransformierte der Resonanzkurve. Wir haben daher die Pake-Funktion fouriertransformiert (A.1.), die Faltungsoperation ergibt eine Multiplikation und wir erhalten als Impulsantwort:

$$f(t) \sim \mathcal{F}\{p(\Delta\omega) \exp(-\Delta\omega^2/2\sigma^2)\}$$

$$\sim \mathcal{F}\{p(\Delta\omega)\} \cdot \exp(-2\sigma^2 t^2)$$

$$\mathcal{F}\{p(\Delta\omega)\} \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \{\cos at\, C(3at) + \sin at\, S(3at)\}$$

wobei C (x), S(x) : Fresnel-Integrale (s. Anhang A.1.)

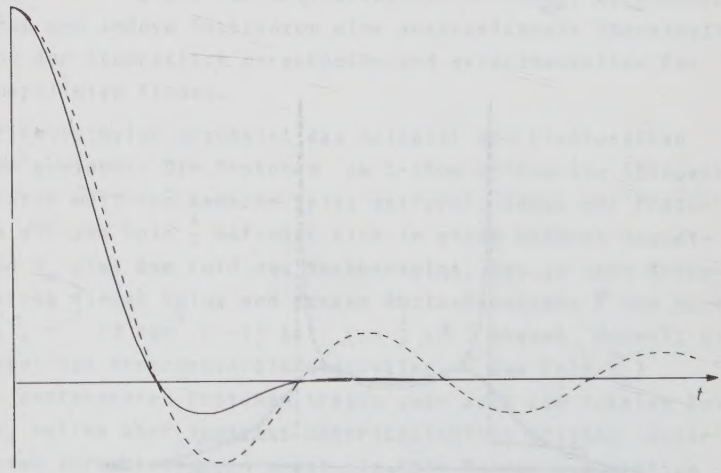

Abb. 2: Schematische Darstellung von $\mathcal{F}\{p(\Delta\omega)\}$ ------- und f (t) ———

Nach dieser Theorie ist für die starren kristallinen Bereiche im Polyäthylen ähnlich wie im Dichloräthan eine gaußverschmierte Pake-Funktion zu erwarten, die wegen des Protonenabstandes im PE von 1.724 Å (Wunderlich[57]) eine Breite von 8.25 Gauß haben sollte.

Will man die nächsten Nachbarn mit berücksichtigen, bietet sich die Methode des zweiten Momentes an. Nach der van Vleck'schen Formel für Protonen in polykristallinem Material

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \{ \frac{9}{20} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{k \neq i} r_{ik}^{-6} \}$$

läßt sich das zweite Moment der Resonanzlinie berechnen, allerdings sind keine Aussagen über die genaue Form der Resonanzlinie daraus möglich. Prinzipiell lassen sich durch Berechnung höherer Momente immer bessere Näherungen für die Resonanzlinie angeben, was allerdings aufgrund des mit Zahl der Spins und Ordnung des Momentes stark anwachsenden Rechenaufwandes schnell sinnvolle Grenzen überschreitet. Es ist nicht nötig, die Summation für das zweite Moment über sämtlich Protonen auszuführen, da der Beitrag der Kernmomente mit r^{-6} abnimmt. Unter der naheliegenden Annahme, daß die Anzahl der Spins in einem Medium mit homogener Spindichte mit r^3 zunimmt, resultiert eine Abnahme der Beiträge zum zweiten Moment mit r^{-3}. Immerhin erfordert die exakte Berechnung des zweiten Momentes im Beispiel des Polyäthylens die Summation bis zu einem Abstand von etwa 10 Å bzw. über 400 Summanden, es ergibt sich z.B. für die kristallinen Bereiche im linearen Polyäthylen ein zweites Moment von 28 G^2, bei Berücksichtigung von nur 30 nächsten Nachbarn findet man einen Wert von 26 G^2 (A.3.). Bewegungen der Spins relativ zueinander verringern das zweite Moment der Resonanzlinie je nach Bewegungsart, wobei Rotationen das zweite Moment wesentlich stärker verringern als Schwingungen[19,35].

2.2. Bewegliche Atome

Bewegungen der Atome führen zu einer Abnahme der magnetischen Wechselwirkungen der Kernspins, da statt der Dipolfelder der starren Spins nur deren zeitlicher Mittelwert wirksam bleibt, und das bewirkt eine Verschmälerung der Resonanzlinie. Bewegungen werden im allgemeinen durch eine Bewegungsfrequenz ω_c oder eine Korrelationszeit

$\tau_c = \frac{2\pi}{\omega_c}$ charakterisiert. Nehmen wir als Beispiel ein System aus zwei Kernspins:
In klassischer Betrachtungsweise führt das Feld H_u des "Umgebungsspins" bei dem beobachteten Spin zu einer Präzessionsbewegung mit der Frequenz $\omega_u = \gamma H_u$ (diese Präzession findet zusätzlich zu der durch das äußere Feld H_o bedingten Präzession mit der Frequenz $\omega_o = \gamma H_o$ statt). Ändert nun der"Umgebungsspin" seine Position langsam im Vergleich zu der Präzessionsfrequenz ω_u, wirkt er wie ein starrer Spin. Erst Bewegungsfrequenzen $\omega_c \geq \omega_u$ führen dazu, daß die Bewegung des "Umgebungsspins" am beobachteten Spin wirksam wird. Im allgemeinen Fall nimmt man zur Abschätzung der Präzessionsfrequenz ω_u das 2. Moment der Resonanzlinie des starren Spinsystems

$$\omega_c \geq 2\pi \gamma \sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle}$$

Für das Polyäthylen bedeutet dies, daß Bewegungen erst sichtbar werden, wenn in ihrem Frequenzspektrum Frequenzen von über 10^5 Hz vorkommen.

Die Wirkungen der Bewegungen auf die Resonanzlinie bzw. auf deren 2. Moment sind in vielen Arbeiten behandelt worden[4,5,7,12,17,19,34,35,40], aber eine Lösung für das Problem der Bewegungen in Polymeren ist sehr schwierig, da außer dem Bewegungsfrequenzspektrum die Art der Bewegung (Rotation, Translation u.a.), die Richtungen der Bewegungen relativ zum äußeren Magnetfeld und die intermolekularen Effekte der Bewegungen berücksichtigt werden müssen. Einfachere theoretische Modelle lassen sich erst wieder angeben, wenn die Bewegungen nicht mehr korreliert sind. So kennt man für Flüssigkeiten die Redfield-Theorie für den Effekt des "motional narrowing"[75,76], gültig auch erst wieder für schnelle Bewegungen ab $\tau_c << \gamma^{-1} \langle \Delta H^2 \rangle^{-\frac{1}{2}}$. Sie läßt lorentzförmige Resonanzlinien erwarten (exakte Linienform siehe Sillescu[20,21]), deren Wendepunktsbreite $\Delta_w H$ sich aus der Korrelationszeit τ_c und dem zweiten Moment $\langle \Delta H^2 \rangle$ der unbeweglichen Spinanordnung ergibt:

$$\Delta_w H = \frac{2\gamma \langle \Delta H^2 \rangle}{\sqrt{3}} \tau_c$$

Als Magnetisierungskurve ist demnach eine exponentielle Relaxation mit der Relaxationszeit $T_2 = (\gamma^2 \langle \Delta H^2 \rangle \tau_c)^{-1}$ zu erwarten. Für den einfachen Ansatz einer aktivierungsenergiebedingten Bewegung läßt sich ein Zusammenhang von Temperatur und Korrelationszeit τ_c angeben:

$$\tau_c = \tau_\infty e^{\frac{E}{KT}}$$

Aus diesem sehr einfachen Modellansatz ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der transversalen

Spin-Spin-Relaxation T_2:

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \, \Delta H^2 \, \tau_\infty \, e^{\frac{E}{KT}} \quad .$$

2.3. Polymerketten

Polymerketten im geschmolzenen Zustand lassen eine flüssigkeitsähnliche Bewegung erwarten und sollten daher eine lorentzförmige Resonanzlinie nach der Redfield-Theorie ergeben. Untersuchungen von Gölz und Zachmann[36] haben gezeigt, daß dies auch der Fall ist, allerdings finden in einer Polymerschmelze offenbar unterschiedlich schnelle Bewegungen statt, die sich in einer Summe von unterschiedlich breiten Resonanzlinien äußern. Bei Abkühlung aus der Schmelze kristallisieren taktische Polymere, so auch das Polyäthylen, aber nie vollständig, sodaß man ein teilkristallines Material erhält. Ein Teil der Kernspins befindet sich daher in einer starren kristallinen Umgebung, während sich ein anderer Teil oberhalb des "Glaspunktes" an beweglichen Polymerketten befindet. Auch unterhalb des "Glaspunktes" gibt es noch Bewegungen von Seitengruppen oder bewegliche Kettendefekte (Kinken o.ä.), die zwar nicht mehr zu einer großräumigen Umlagerung von Ketten führen, aber dennoch Feldfluktuationen verursachen, sodaß ein Teil der Spins schmalere Resonanzlinien als die im starren Kristallgitter fixierten Spins ergeben. Die Resonanzlinie eines Polymeren wird also aus mehreren unterschiedlich breiten Linien zusammengesetzt sein, deren Gewicht der Anzahl der an

den verschiedenen Bewegungsprozessen teilnehmenden Spins entspricht. Eine Auswertung der Resonanzlinien von Polymeren erfordert daher eine Zerlegung der Linie in verschieden breite Komponenten, wozu es viele Vorschläge in der Literatur gibt[6,10,13,14,15,22,23,24,25,26,27,30,38,39,40,41].

2.3.1. Spektrenzerlegung nach Bergmann

Eine sehr ausführliche Behandlung der Resonanzlinienseparation für Polyäthylen geben die Arbeiten von Bergmann[25,26,40]: Da die exakte Berechnung der Resonanzlinie für kristallisierte, starre Polyäthylen-Kettenmoleküle nicht möglich ist, schlägt Bergmann vor, das Resonanzsignal bei tiefen Temperaturen als Modellfunktion für die Resonanzlinie der kristallinen Bereiche bei allen Temperaturen zu nehmen. Unter den Voraussetzungen, daß bei tiefen Temperaturen (110 K) keine wesentlichen Bewegungen der Protonen stattfinden ($\tau_c > 10^{-5}$ s) und daß die Resonanzlinien in den unterschiedlich strukturierten amorphen und kristallinen Bereichen genügend ähnlich sind, ist dies eine sinnvolle Näherung. In seiner neuesten Arbeit[41] deutet Bergmann diese Probleme an: Er findet bei 110 K 2-5% bewegliche Protonen - ein Effekt von Fehlstellen im Gitter - sowie kristallinitätsabhängige Werte für das zweite Moment: 24.5 G^2 für die starren amorphen Ketten und 27.4 G^2 für die starren kristallinen Ketten als extrapolierte Werte. Nicht berücksichtigt wird ferner bei dieser Näherung, daß die Resonanzlinie der starren Ketten bei hohen Temperaturen nur noch aus der kristallinen Komponente besteht, da die amorphen Ketten aufgrund ihrer Bewegungen wesentlich schmalere Linien ergeben. Für die schmale Resonanzlinie der flüssig-

keitsähnlich beweglichen Kettensegmente findet Bergmann eine Lorentzkurve als beste Approximation, er weist jedoch darauf hin, daß niedermolekulare Verunreinigungen zu einer noch schmaleren Resonanzlinie führen, die aber aufgrund ihres geringen Anteils in den meisten Fällen übersehen werden kann.

Problematisch ist dagegen der Ansatz für die Linienform der mittleren Komponente. In den ersten Arbeiten nimmt Bergmann als Modellfunktion eine Gauß-Lorentz-Produktfunktion, einerseits mit dem Argument, daß lt. Gutowski und Pake[4] eine rotierende CH_2-Gruppe eine damit anzunähernde Resonanzlinie erwarten läßt, andererseits daß mit diesem Ansatz der sich aus NMR-Messungen ergebende Kristallanteil mit anderen Messungen (Dichtebestimmung, Röntgenstreuung) übereinstimmt (siehe hierzu A.4.). Das erste Argument ist haltlos, da die Untersuchungen von Gutowski und Pake[4] für Dichloräthan (und andere Substanzen) nicht auf Polyäthylen übertragbar sind: Die CH_2-Gruppen sind bei Polyäthylen nicht in der Lage, freie Rotationen um eine Achse senkrecht zum Protonenverbindungsvektor auszuführen. Ferner stimmt bereits die Resonanzlinie der starren Kettensegmente nicht mit dem Modell des Dichloräthan überein. Für einen Protonenabstand von 1.724 Å (Wunderlich[57]) ist nämlich für den Fall, daß nur die Wechselwirkungen eines Spinpaares berücksichtigt zu werden brauchen, eine Resonanzlinienbreite für starre Kettensegmente von 8.25 G zu erwarten. Die Linienbreite der breiten Komponente ist aber bei Polyäthylen größer als 14 G, weil der Effekt der weiteren Nachbarn des Spinpaares aufgrund der geringeren intra- und intermolekularen Abstände stärker als beim Dichloräthan ist. Eine Rotation der CH_2-Gruppen würde also - wenn sie überhaupt so wie bei Dichloräthan möglich wäre - eine 7 bis 8 G breite Resonanzlinie ergeben.

Das zweite Argument ist von Bergmann in seiner neuen Arbeit selbst entkräftet, da er in den kristallinen Berei-

chen Bewegungen an Fehlstellen und α-Mechanismus Bewegungen annimmt. Das bedeutet, daß der Anteil der Protonen in den kristallinen Bereichen größer ist als der Anteil der Protonen, die an starren Kettensegmenten die breite Resonanzlinie ergeben. Ohne eine Kenntnis der Wirkungen von Fehlstellen und α-Mechanismus-Bewegungen auf die Resonanzlinien sind damit Kristallinitätsbestimmungen mit Hilfe der Kernresonanz nicht möglich. Bergmann ersetzt diese Argumente durch eine Betrachtung der Abweichungen, die sich bei einer Approximation der Meßkurven durch verschiedene Sätze von Modellfunktionen ergeben. Er findet dabei den geringsten Fehler, wenn er die mittlere Komponente durch eine Gauß-Lorentz-Produktkurve ansetzt.

Sehr überzeugend sind seine Ausführungen allerdings nicht, da er Approximationen mit unterschiedlichen Anzahlen von frei variablen Parametern miteinander vergleicht.

2.3.2. Spektrenzerlegung in Lorentzkurven

Als Zusammenfassung des vorigen Abschnittes ergibt sich also:

Eine starre, isolierte CH_2-Gruppe würde eine Resonanzlinie von 8.25 G Breite,wie von Pake[1] berechnet und gemessen, ergeben. Die Wirkungen der benachbarten CH_2-Gruppen sind im Polyäthylen aber nicht vernachlässigbar und verbreitern die Resonanzlinie der starren Kettensegmente auf über 14 G. Damit ist ein theoretischer Ansatz für die Form der Resonanzlinie der kristallinen Bereiche nicht möglich. Eine behinderte Beweglichkeit (CH_2-Gruppen-Rotation) würde nach Gutowski u.a.[4] die Breite der Resonanzlinie der starren Moleküle bis auf die Hälfte verringern, was für Polyäthylen eine 7 bis 8 G breite Resonanzlinie von komplizierter Form ergäbe. Man hat bisher allerdings bei Polyäthylen außer der 14 G breiten Linie höchstens Linienbreiten von 4 bis 5 G gefunden. Diese geringen Werte legen nahe, das Modell des "motional narrowing" für alle Resonanzlinien-

komponenten der beweglichen Kettensegmente anzunehmen, also eine Zerlegung nach Lorentzkurven vorzunehmen. Bei ausreichender Genauigkeit der Resonanzlinie im Bereich der schmalen Komponenten läßt sich dann durch Extrapolation der schmalen Komponenten die breite Resonanzlinie der starren Kettensegmente isolieren und analysieren. Für Magnetisierungskurven - die Fouriertransformierten der Resonanzlinien - bedeutet dies eine Analyse nach Exponentialfunktionen und einer Funktion für das Signal der starren Moleküle. Die in 2.1. diskutierten Fresnelintegrale kommen für die starren Polyäthylensegmente nicht in Frage, da die Protonenpaare an den CH_2-Gruppen - wie schon diskutiert - nicht als isoliert angesehen werden können. Es bleibt daher nur die Diskussion des zweiten und evtl. höherer Momente, wofür eine sinnvolle Parametrisierung des "kristallinen Signals" nötig ist. Es ist denkbar, daß die Bedingung $\tau_c << \gamma^{-1}<\Delta H^2>^{-\frac{1}{2}}$ bei Obergang zu "tiefen" Temperaturen irgendwann nicht mehr erfüllt ist und damit der Ansatz des "motional narrowing" nicht mehr gültig bleibt. Es muß weiteren Oberlegungen vorbehalten bleiben, welche Linienform in diesem Fall ein sinnvoller Ansatz ist.

2.3.3. Parametrisierung des "kristallinen Signals"

Engelsberg und Lowe[29] haben sich am Beispiel der Magnetisierungskurve von kristallinem CaF_2 sehr ausführlich mit der Parametrisierung der Meßkurve beschäftigt: Durch die zwei Orientierungsmöglichkeiten der Kernspins besteht die Resonanzkurve von fixierten Spinsystemen mit Spin $^1/_2$ aus zwei Teilspektren, die spiegelsymmetrisch zur Resonanzfrequenz verschoben sind und sich überlagern. Dies führt dazu, daß die Magnetisierungskurve eine oszillierende, gerade Funktion über der Zeit ist. Eine solche Funktion läßt sich zerlegen in:

$$f(t) = q(t) \cdot \prod_{n=0}^{\infty} (1 - t^2/t_n^2)$$

wobei $q(t)$ eine langsam veränderliche Funktion ohne Nullstellen und t_n die Nullstellen der Funktion $f(t)$ sind. Im Fall äquidistanter Nullstellen $t_n = \frac{n \cdot \pi}{b}$ wird

$$\prod_{o}^{\infty} \left(1 - \frac{t^2 b^2}{(n\pi)^2}\right) = \frac{\sin bt}{bt}$$

Die Funktion $q(t)$ kann man im einfachsten Fall als Gaußkurve ansetzen.

Für eine exakte Analyse lassen sich die Nullstellen der Magnetisierungskurve der kristallinen Bereiche durch ein Polynom 3. oder höheren Grades aus den Meßpunkten sehr genau bestimmen. Da die Funktion $q(t)$ die Meßwerte allerdings irgendwann im Untergrund verschwinden läßt, müssen die Nullstellen t_n für größere Zeiten sinnvoll fortgesetzt werden (meist äquidistant). Die Funktion $q(t)$ bleibt dann als Divisionsergebnis übrig und kann zur "Fein"-Bestimmung der Momente gut benutzt werden, da dieser "nicht-analytische" Rest langsam veränderlich und daher im Unterschied zur Originalmeßkurve besser differenzierbar ist. In dieser Arbeit wurde aus Gründen des Rechenaufwandes nur die Näherung $f(t) = \frac{\sin bt}{bt} \cdot e^{-at^2}$ benutzt, die für die Meßkurven bei Temperaturen über 200 K ausreichend ist, da dann nur höchstens 3 Nullstellen bestimmbar sind. Bei tiefen Temperaturen und hochkristallinen Proben ist das kristalline Signal allerdings so intensiv, daß bis zu 6 Nullstellen festgelegt werden können, was eine Informationssteigerung bei exakter Analyse erwarten läßt. Ferner zeigen sich bei diesen Kurven Probleme bei der Konvergenz für den $\frac{\sin x}{x}$ - Ansatz.

3.1. Ausführung der Messungen

Die NMR-Messungen wurden mit einem Impulsspektrometer SXP 4-100 der Fa. Bruker-Physik durchgeführt. Bei einem Magnetfeld von 21.14 kG entsprechend einer Resonanzfrequenz für Protonen von 90 MHz wurde die transversale Magnetisierung nach einem 90^{o}-Impuls über der Zeit - die Magnetisierungskurve - aufgenommen. Die Magnetisierungskurve ist die Fouriertransformierte der Resonanzkurve. Über einen Transientenrecorder mit einer Bandbreite von 10 MHz (0.1 µsec Zeitauflösung) konnte die Magnetisierungskurve für die Weiterverarbeitung durch einen Computer digitalisiert werden. Durch Akkumulation und Variation der Meßbereiche wurde die Magnetisierungskurve über 4 Zehnerpotenzen registriert. Das Verfahren und dessen Genauigkeit ist ausführlich in [41] dargestellt worden, wo auch die Linearität des Spektrometers sowie die Probleme der Nulllinienbestimmung und der Totzeitextrapolation diskutiert werden. Aufgrund der Obereinstimmung einer fouriertransformierten Magnetisierungskurve mit der Breitlinienresonanzkurve an derselben Probe (gemessen von Bergmann[26]) können Fehler in der Aufnahme des Signals weitgehend ausgeschlossen werden. Diskrepanzen zwischen Ergebnissen der Breitlinienresonanz und der hier vorgestellten Methode sind daher fast ausschließlich auf die unterschiedlichen Zerlegungsverfahren der Meßkurven zurückzuführen[41]. Die Temperierung der Probe geschah durch Umströmung mit temperiertem Stickstoff auf 1 K genau.

Die Dilatometermessungen wurden an einem thermomechanischen Analysator der Fa. Dupont vorgenommen. Dazu wurden etwa 50 mg Probenmaterial in einem Quartzgefäß in Quartzsand eingebettet (Ultraschallrüttelung) und über einen Stempel mit einem induktiven Wegaufnehmer die thermische Ausdehnung aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 2 K/min. Eine Leermessung bestätigte, daß thermische Volumenänderungen des Quartzes ohne Einfluß waren.

Die zur Kristallanteilbestimmung vorgenommenen kalorimetrischen Messungen geschahen an einem DSC-Gerät der Firma Perkin-Elmer mit einer Aufheizrate von 8 K/min. Die Fläche der Schmelzpeaks wurde planimetriert und mit der Fläche eines Indium-Schmelzpeaks geeicht. Als Schmelzenthalpie eines idealen Polyäthyleneinkristalls wurde 970 cal/Mol angenommen[57].

Für die Bestimmung des spez. Volumens der amorphen Bereiche wurde der Berechnungsindex der Schmelze eines linearen Polyäthylens (PE 6011L) mit einem Abbe-Refraktometer zwischen 411 K und 441 K gemessen.

3.2. Probenmaterial

Es wurden verschiedene Polyäthylene untersucht:

PE GUR : "In-situ"-kristallisiertes Ziegler-Natta-Polymerisat der Fa. Hoechst, ρ = 0.94 g/cm^3, genaue Charakterisierung und oxidativer Abbau durch Grüber[79].

PE 6011 L : Schmelzkristallisiertes, lineares Polyäthylen der Fa. BASF, ρ = 0.9707 g/cm^3, identisch mit der Probe "HDPE" bei Bergmann[26].
Die nochmals aufgeschmolzene und relativ schnell abgekühlte Probe hat die Bezeichnung: PE 6011 L t_m.

PE 5041 D : Schmelzkristallisiertes, verzweigtes Polyäthylen der Fa. BASF, ρ = 0.9502 g/cm^3, 9 CH_3/1000 C.

PE 4261 Z : Schmelzkristallisiertes, lineares Polyäthylen der Fa. BASF, ρ = 0.9465 g/cm^3.

PE 1800 M : Schmelzkristallisiertes, verzweigtes Polyäthylen der Fa. BASF, ρ = 0.9181 g/cm^3, 34 CH_3/1000 C, identisch mit der Probe "LDPE" bei Bergmann[26].

PE 1800 H : Schmelzkristallisiertes, verzeigtes Polyäthylen der Fa. BASF, ρ = 0.9196 g/cm^3, 36 CH_3/1000 C.

PE ECC : Unter hohem Druck kristallisiertes, lineares Polyäthylen mit vorwiegend gestrecktkettiger Struktur (Extended-Chain-Crystals).

Hostalen : Granulat GF 5250 der Fa. Hoechst, ρ = 0.945 g/cm^3, extrudiert und beim Extrudieren verstreckt.

Paraffin : C_{33} H_{68} und C_{48} H_{98} von Prof. Heitz freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.3. Auswertung der Meßkurven

In [41] wurde gezeigt, daß die Auswahl des Funktionensatzes zur Zerlegung der Magnetisierungs- oder Resonanzkurven von entscheidender Bedeutung ist. Es wurde daher ein Variationsprogramm entworfen, das die Magnetisierungskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch folgenden Funktionensatz approximierte:

$$(*)\quad M(t) = F_c(M_1, G_1, B, t) + \sum_{i=2}^{5} M_i \, e^{-L_i t} \, e^{-G_i t^2}$$

Die Funktion F_c (M_1, G_1, B, t) konnte beliebig vorgegeben werden. Wie bereits in [41] diskutiert, ist der Term $e^{-G_i t^2}$ stets vernachlässigbar gegen $e^{-L_i t}$. Dieser Term wurde im Variationsprogramm allerdings dennoch aufgenommen, um die Möglichkeit zu haben, als Modellfunktion $e^{-L_i t}$ ($G_i = 0$) entsprechend einer lorentzförmigen Resonanzkurve, $e^{-G_i t}$ ($L_i = 0$) entsprechend einer gaußförmigen Resonanzkurve oder $e^{-L_i t} \cdot e^{-G_i t^2}$ entsprechend einer Faltung von gaußförmiger und lorentzförmiger Resonanzkurve - wie sie bei einer Relaxationszeitverteilung zu erwarten wäre - ansetzen zu können. In der Praxis zeigte sich, daß sich die

Relaxationen der beweglichen Ketten am besten durch eine reine Exponentialfunktion beschreiben lassen. In einzelnen Fällen wurde für die Komponente der langsamsten Bewegung (Resonanzlinienbreite 4 G) versucht, eine Gaußkurve $e^{-G_i t^2}$ anzusetzen, was stets zu einer schlechteren Approximation der Meßkurve führte. Für die Funktion $F_c\ (M_1, G_1, B, t)$ ergab der Ansatz der Fresnelintegrale stets schlechtere Approximationen und führte bei tiefen Temperaturen sogar zur Divergenz gegenüber dem Ansatz $F_c = M_1 \frac{\sin Bt}{Bt} \cdot e^{-G_1 t^2}$. Von dem möglichen Funktionsansatz (*) wurden also endgültig nur

$$M(t) = M_1 \frac{\sin Bt}{Bt} e^{-G_1 t^2} + \sum_{i=2}^{5} M_i e^{-L_i t}$$

benötigt. Die üblicherweise diskutierten Wendepunktsbreiten $\Delta_w H$, Relaxationszeiten T_2 und das 2. Moment $\langle \Delta H^2 \rangle$ berechnen sich aus L, G und B:

Lorentzkurven: $T_2 = \frac{1}{L}$

$$\Delta_w H = \frac{2\,L}{\sqrt{3}\,\gamma}$$

Gaußkurven: $$\Delta_w H = \frac{2\sqrt{2\,G}}{\gamma}$$

Krist.Signal: $$\Delta_w H = \frac{2\,B}{\gamma}$$

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \left(2\,G_1 + \frac{B^2}{3} \right) \gamma^{-2}$$

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen bei Zimmertemperatur nach der Auswertung mit dem im vorigen Kapitel diskutierten Funktionensatz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Probe	w_c	M_1	ΔH^2	M_2	$\Delta_w H$	M_3	$\Delta_w H$	M_4	$\Delta_w H$	M_5	$\Delta_w H$	$\Delta_w H$
1800 M	49	39	15	36	1.7	13	0.57	10.9	0.20	1.23	63	0.063
1800 H	49	32	24	42	2.0	15	0.60	8.5	0.22	1.66	71	0.071
4261 Z	68	48	22	44	2.5	7.5	0.85	0.5	0.37			
5041 D	70	56	21	33	2.5	6.8	1.04	3.7	0.43	0.43	108	0.108
6011 L	84	68	21	30	3.0	2.2	0.94	0.5	0.53	0.05	168	0.168
PE ECC	95	89	24	10	2.6			0.8	0.51			
PE GUR	64	40	22	56	4.0	4.3	1.50			0.03	92	0.092
Paraffin 33		65	22	34	5.3					0.04	285	0.285
Paraffin 48		78	23	21	4.7					0.24	143	0.143
6011 L t_m303 K		83	27	15	2.4	1.6	0.75	0.3	0.35	0.01	43	0.043
6011 L t_m313 K		80	21	17	2.5	2.3	0.55	0.7	0.26	0.19	127	0.127
Hostalen unverstr.		38	22	55	2.5	6.6	0.77			0.32	162	0.162
Hostalen stark verstreckt		48	29	51	3.7	1.1	0.91			0.06	106	0.106

Tabelle 1 : Ergebnisse der Zimmertemperaturmessungen
(M_i in %, $\langle \Delta H^2 \rangle$ in G^2, $\Delta_w H$ in G)

Die Bestimmung der Kristallanteile w_c aus der Probendichte ist ausführlich im Anhang A.2. und A.4. diskutiert. M_1 ist der Anteil der Protonen, die das Signal der starren Kettensegmente ergeben, deren Bewegungen also langsamer als 10^5Hz sind. $\langle \Delta H^2 \rangle$ ist der Wert des zweiten Momentes

für das Resonanzsignal der starren Kettensegmente unter Zugrundelegung der sin Bt/Bt · exp(-Gt²)Funktion. M_2 bis M_5 sind die Anteile der Protonen an beweglichen Kettensegmenten mit unterschiedlichen Bewegungsfrequenzen und daraus bedingten Wendepunktsbreiten $\Delta_w H$.

Ähnlich wie in [41] ergeben sich folgende Fragen:

1) Wie erklären sich die großen Unterschiede zwischen w_c und M_1 ?

2) Wieso ergibt sich das theoretische zweite Moment von 28 G^2 nur bei zwei Proben (PE 6011 L t_m und Hostalen stark verstreckt) ?
   Bedeuten diese Diskrepanzen, daß der Ansatz für das Signal der starren Kettensegmente falsch ist ?

3) Wie lassen sich die beweglichen Komponenten Nr. 2 bis Nr. 5 identifizieren, um was für Bewegungsprozesse handelt es sich ?

3a) Handelt es sich bei Komponente Nr. 5 aufgrund der geringen Anteile um niedermolekulare Verunreinigungen ?

Lassen Sie mich mit Frage 3) beginnen. Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der NMR-Parameter bei PE GUR.

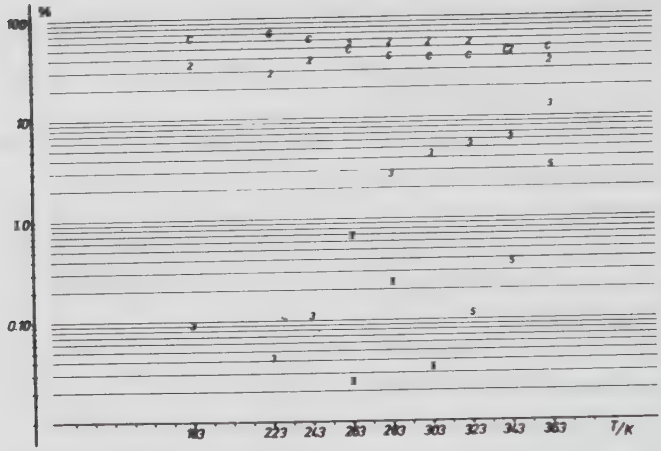

Abb. 3a: Anteile der NMR-Komponenten in PE GUR
C : Anteil des "Kristallinen Signals"

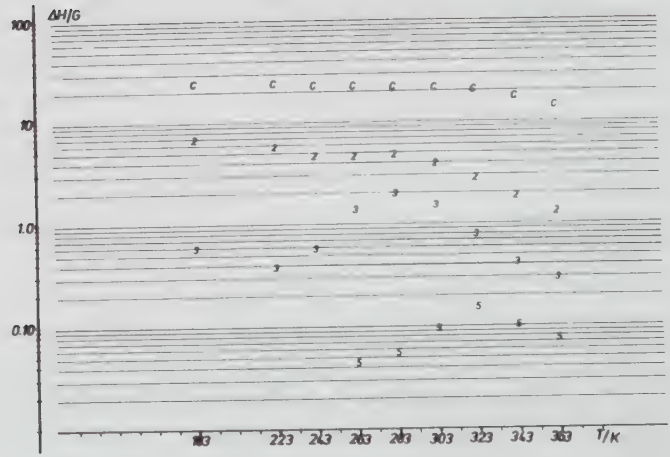

Abb. 3b: Linienbreiten für PE GUR
"C" steht für Werte von $\langle \Delta H^2 \rangle$ in G^2 des "Kristallinen Signals"

Aus dieser Darstellung sind keine Temperaturen zu bestimmen, die aufgrund eines schlagartigen Anwachsens einer beweglichen Komponente oder einer deutlichen Änderung der Resonanzlinienbreite als Übergangstemperaturen im Sinne von Glaspunkt, T_α oder anderen Bewegungsmechanismen bezeichnet werden könnten. Der Vergleich mit dem dilatometrisch aufgenommenen spezifischen Volumen (Abb. 4) läßt derartige (nicht näher bestimmte) Einsatzpunkte von Bewegungen bei 100 K und 303 K erwarten.

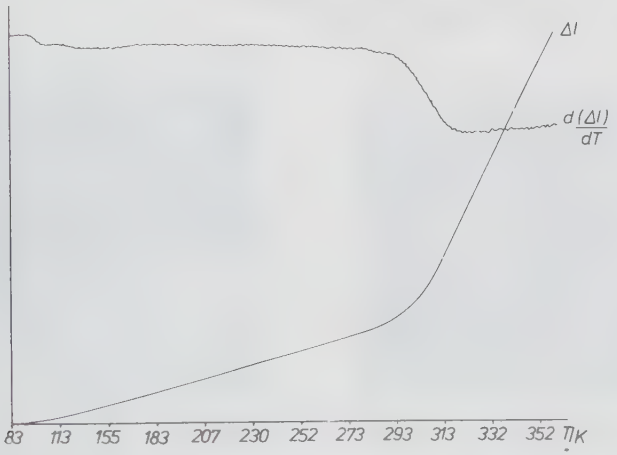

Abb. 4: Dilatometerkurve von PE GUR

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung der beweglichen Komponenten könnte die Untersuchung einer Serie von unterschiedlich stark oxidativ abgebautem Material bieten, die mir freundlicherweise einschließlich der Charakterisierung [79] von Dr. Grüber zur Verfügung gestellt wurde. Abb. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Oxidation von PE GUR mit HNO_3 am Beispiel des Gewichtsverlustes, Abb. 6 veranschaulicht den Abbau durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (entnommen aus der Originalarbeit von Grüber[79]).

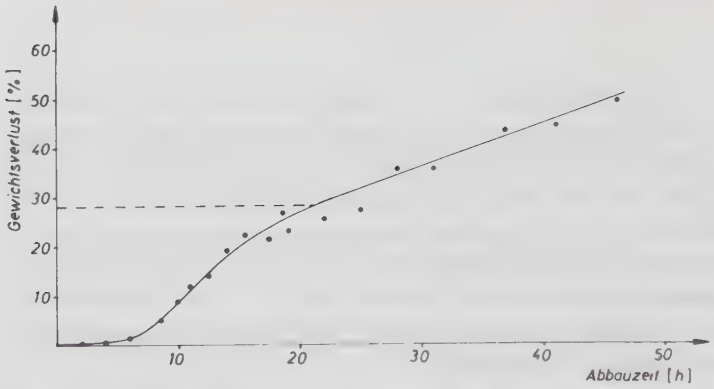

Abb. 5: Prozentuale Gewichtsabnahme von PE GUR als Funktion der Oxidationszeit

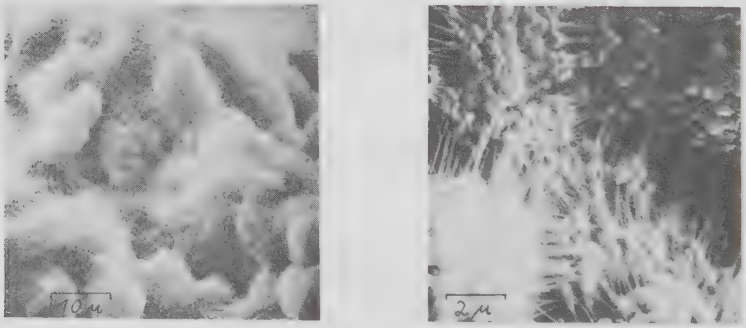

Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PE GUR

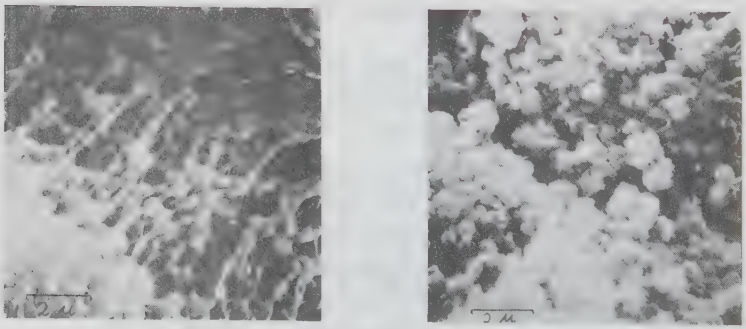

Abb. 7: PE GUR nach der Oxidation mit c. HNO_3 bei $60^{o}C$
a) 6 h Oxidationszeit b) 17 h Oxidationszeit

Man erkennt deutlich, daß zunächst die Fibrillen abgebaut werden, bevor die Oxidation in das kompakte Material eindringt. Zitat [79] S. 73: "Geht man davon aus, daß bei "as polymerized"-PE (PE GUR) bevorzugt die amorphen Bereiche abgebaut werden, so ist in Abb. 5 das steile Kurvenstück diesem Abbau zuzuordnen und der lineare weitere Kurvenverlauf dem langsamen Abbau der Kristallite. Die Extrapolation zur Zeit t = 0 vom Beginn des linearen Teils der Kurve parallel zur Zeitachse liefert etwa 28 % statt 35 % amorphen Anteils im Ausgangsmaterial. Von Bedeutung ist, daß in dem Zeitraum, in dem das amorphe Material verschwindet, auch die Fibrillen, die am ehesten hohe Anteile von gestreckten Ketten enthalten sollten, zerstört werden." Dieser Verlauf der Oxidation könnte zur Identifizierung von Bewegungsprozessen an verspannten Fibrillen und dem Oxidationsmittel leicht zugänglichen beweglichen Kettensegmenten an Kristallitoberflächen führen. Ferner ist mit einer Zunahme von freien Kettenenden durch die Oxidation zu rechnen, sodaß ein Bewegungsmechanismus an leicht beweglichen Kettenenden mit wachsender Oxidationszeit verstärkt vorkommen sollte. Also: Stark behinderte Bewegungen an verspannten Ketten sollten abnehmen und nach spätestens 17 h Oxidationszeit verschwunden sein, andererseits sollten wenig behinderte Bewegungen an Kettenenden und Abbauprodukten zunehmen. Abb. 7 bestätigt keine dieser Erwartungen !
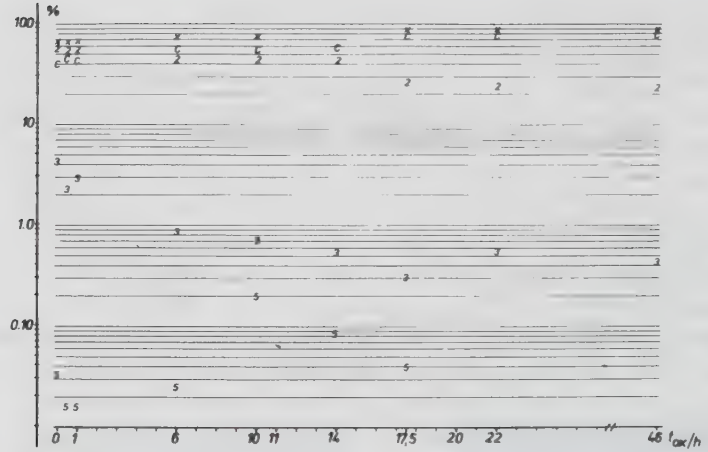
Abb. 7a: Anteile der NMR-Komponenten in oxidativ abgebautem PE GUR

x = Kalorimetrisch bestimmter Kristallanteil
c = Anteil des "Kristallinen Signals"

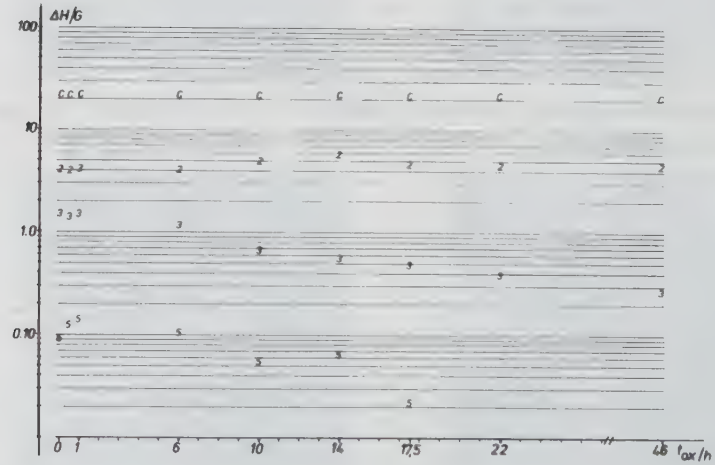

Abb. 7b: Linienbreiten beim oxidativ abgebauten PE GUR "C" steht für Werte $<\Delta H^2>$ in G^2 des "Kristallinen Signals".

Die Linienbreiten ändern sich nur wenig bei der Oxidation im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit (Abb.3); die Anteile der Komponenten zeigen nicht den erwarteten Verlauf: Starke Abnahme der behindert beweglichen Komponente Nr. 2 und deren Verschwinden nach 17 h Oxidationszeit sowie Zunahme einer leicht beweglichen Komponente. Es nehmen alle beweglichen Anteile mit wachsender Oxidationszeit ab und erlauben damit keine Zuordnung zu bestimmten Strukturen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung legen die Vermutung nahe, daß es sich bei den über NMR untersuchbaren Bewegungen um relativ strukturunabhängige Kettensegmentbewegungen handelt, und daß aus diesen Bewegungen nur indirekt auf Bewegungen bei Kettenumlagerungen - z.B. oberhalb des Glaspunktes - geschlossen werden kann.

Diese Vermutung wird durch folgendes Ergebnis bestätigt: Wie in Abschnitt 2.2. gezeigt, sollte im einfachsten Fall einer Aktivierungsenergie-bedingten Bewegung gelten:

$$\Delta_w H = \frac{2\gamma \langle \Delta H^2 \rangle}{\sqrt{3}} \cdot \tau_\infty \cdot e^{\frac{E}{KT}}$$

oder

$$\frac{1}{T_2 \gamma^2 \langle \Delta H^2 \rangle} = \tau_c = \tau_\infty e^{\frac{E}{KT}} .$$

Eine entsprechende Auftragung von $\log(\tau_c)$ oder $\log(\Delta_w H)$ gegen 1/T zeigt Abb. 8 für PE 6011 L und PE GUR.

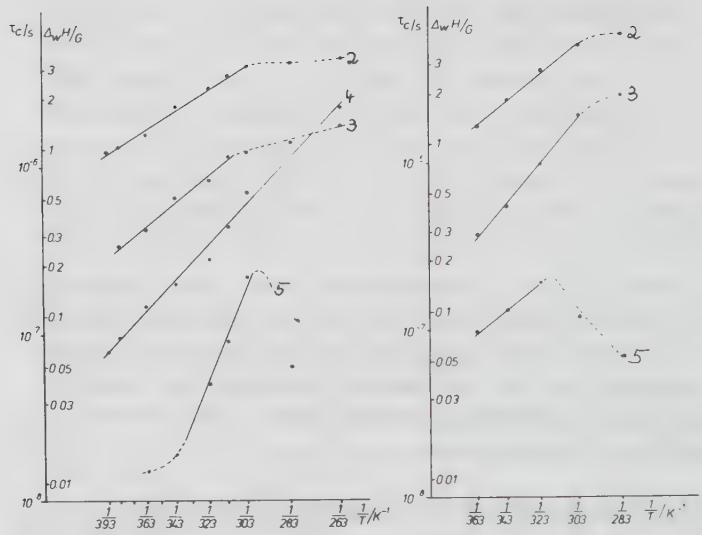

Abb. 8: Aktivierungsdiagramm für PE 6011 L (links) und PE GUR (rechts).

Die Abweichungen vom linearen Verlauf bei tiefen Temperaturen (<300 K) sind zu erklären, da dort die Bedingung $\tau_c < 10^{-5}$ s nicht mehr erfüllt ist; die Abweichungen bei der schmalen Komponente Nr. 5 bei hohen Temperaturen erklären sich daraus, daß bei Werten ab 5 mG eine Verbreiterung der Resonanzlinie aufgrund der Feldinhomogenität eintritt. Es ergeben sich folgende Parameter für den Aktivierungsprozeß:

PE 6011 L :	E =	3.22	3.92	5.34	12.3	Kcal/Mol
	τ_∞ =	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-16}$	s
PE GUR :	E =	4.11	6.07	4.05		Kcal/Mol
	τ_∞ =	$6 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$		s

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich von Literaturwerten für Einsatztemperaturen T, Korrelationszeiten τ_∞ und Aktivierungsenergien E für die bekannten α,β und γ-Bewegungsprozesse in Polyäthylen.

α			β			γ			
T/K	E	τ_∞/s	T/K	E	τ_∞/s	T/K	E	τ_∞/s	Quelle
	28			16			11		58
			188	20		123	12		59
333 343			255			147	13		61
370			260 190			150			70
323	26	10^{-18}	203			163 138 108	14 14 5	10^{-22} 10^{-22}	62
			230	15	$5\cdot10^{-14}$	153	15	$5\cdot10^{-12}$	65
	17.2 19.5	10^{-19} 10^{-20}		20	10^{-25}		7.2 8.8 6.3 8.0	10^{-22} 10^{-13}	63
333	25 50 35	10^{-19} 10^{-34} 10^{-26}	273			178	23 13 9	10^{-28} $5\cdot10^{-16}$	66
303	32.5	$2\cdot10^{-22}$	253	23.1	$2\cdot10^{-18}$	240 200 170	15.9 7.8 4.2	$5\cdot10^{-16}$ $4\cdot10^{-10}$ $2\cdot10^{-6}$	69
343	100		243 253	38 48		148 188	7.6 14.5		Polymer Handbook

Tabelle 2: Bewegungsmechanismen in Polyäthylen (E in Kcal/Mol)

58 : verzweigtes PE, 3.3 CH_3/1000C , ρ = 0.912 g/cm^3, NMR-T_1-Messungen

62 : lineares PE, Sammlung von Literaturwerten

65 : lineares PE, ρ = 0.926 g/cm^3

63 : Theorie der Kinken, Vergleich mit Literaturmeßwerten

66 : lineares PE

69 : verzweigtes PE, im linearen PE nur Prozeß bei 170 K zu finden

Ein Vergleich der gemessenen Aktivierungsenergien zwischen 3 und 12 Kcal/Mol mit den Literaturwerten in Tab.2 läßt trotz des relativ groben Modells (unkorrelierte flüssigkeitsähnliche Bewegung: motional narrowing) die Identifizierung der für NMR wirksamen Bewegungen als γ-Prozesse zu und schließt α- und β-Prozesse aus, da deren Aktivierungsenergien deutlich größer sind. Auch die Größenordnung der Bewegungsfrequenzen, abgeschätzt durch τ_∞, spricht für eine Zuordnung der Bewegungen zu γ-Prozessen. Besonders gut ist die Korrelation zu den Daten von Berticat[69], die ich unabhängig von der Obereinstimmung für sehr zuverlässig halte und zu den theoretisch berechneten Werten von Pechhold[63] für Kinkenbewegung. Das erklärt auch den Befund, daß die Komponente 2 noch bei 183 K (Abb. 3) und sogar bei 133 K (Abb. 9) vorhanden ist, bei Temperaturen, bei denen α- und β-Prozesse nicht mehr stattfinden sollten. In der Literatur[62,63] gibt es Hinweise, daß einer oder zwei der gefundenen drei γ-Prozesse in kristallinen Bereichen stattfindet. Hiermit könnte erklärt werden, daß mit NMR-Messungen nicht der Kristallanteil bestimmt werden kann, da ein Teil der Protonen in den kristallinen Bereichen über den γ-Mechanismus relaxiert.

Zur Erklärung des zusätzlich in PE 6011 L auftretenden vierten Relaxationsprozesses finden sich Hinweise in Abb. 9.

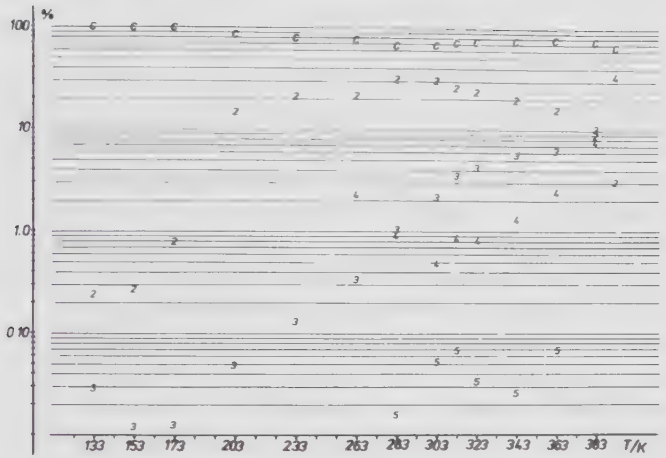

Abb. 9a: Anteile der NMR-Komponenten in PE 6011 L
C : Anteil des "Kristallinen Signals"

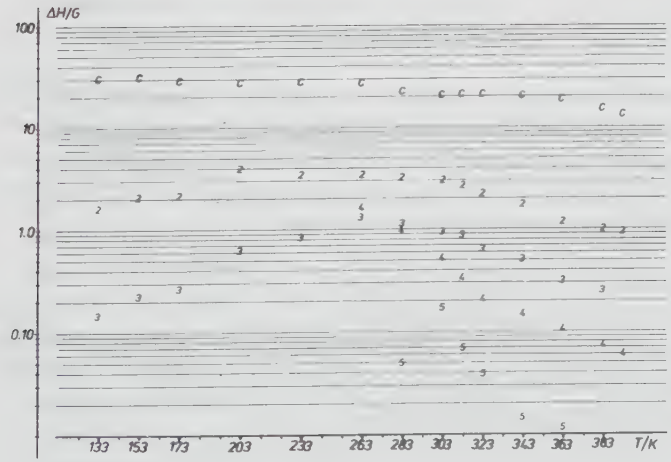

Abb. 9b: Linienbreiten für PE 6011 L
"C" steht für Werte von $\langle \Delta H^2 \rangle$ in G^2 des "Kristallinen Signals"

Die zusätzliche Komponente mit unerwartetem Temperaturverlauf bei PE 6011 L im Vergleich zu PE GUR (vergl. Abb. 3) ist Komponente Nr. 4 und spaltet sich wahrscheinlich zwischen 233 K und 263 K von Komponente Nr. 2 ab. Möglicherweise handelt es sich hierbei nicht um einen neuen Bewegungsprozeß, sondern um einunddenselben Prozeß unter verschiedenen Bedingungen, z.B. in verschiedenen Umgebungen (kristallin - amorph). Weiterhin zeigt sich im Temperaturverlauf des zweiten Momentes bei PE 6011 L im Unterschied zum PE GUR eine Stufe bei etwa 273 K. Der wesentliche Unterschied in der Struktur der beiden Substanzen ist die lamellare Kristallisation beim schmelzkristallisierten PE 6011 L im Unterschied zur wahrscheinlich gestrecktkettigen Kristallisation im PE GUR. Es liegt daher die Vermutung nahe, das Auftreten der zusätzlichen Komponente Nr. 4 und die Stufe im zweiten Moment ist charakteristisch für lamellare Kristallisation.

Mit den in Abb. 9 dargestellten Ergebnissen klärt sich auch Frage 2). Bis zur Temperatur 263 K zeigt die Resonanzkurve der starren Kettensegmente das erwartete zweite Moment von 28 G^2 mit leichtem Anstieg zu tiefen Temperaturen aufgrund der termischen Kontraktion.

Im Bereich von 273 K scheint in den kristallinen Bereichen Kettensegmentbewegung einzusetzen, die das zweite Moment herabsetzt. Der Betrag, um den das zweite Moment abnimmt, hängt von der Art der Bewegung und dem Anteil der an der Bewegung teilnehmenden Kettensegmente ab.

Der Einsatzpunkt dieser Bewegung ist offenbar strukturabhängig: Bei der aufgeschmolzenen Probe PE 6011 L t_m findet man bei 303 K noch das zweite Moment der starren Struktur und bei 313 K das durch einsetzende Bewegung verringerte zweite Moment (siehe Tab. 1).

Ebenso hat bei der unverstreckten Hostalenprobe bei 303 K die Bewegung bereits eingesetzt, während bei der stark verstreckten Probe in den kristallinen Bereichen bei 303 K die Kettensegmente noch unbeweglich sind.

Die niedrigen Werte für das zweite Moment in Tab. 1 bedeuten also, daß bei diesen Proben bei 303 K in den kristallinen Bereichen Bewegungen stattfinden, die das zweite Moment um ca. 6 G^2 verringern. Bei den stark verzweigten, niederkristallinen Proben 1800 H und 1800 M findet man den Sprung im zweiten Moment von 24 G^2 auf 15 G^2, wobei die Bewegungen bei 303 K beim niedermolekularen 1800 H noch nicht stattfinden und beim höhermolekularen 1800 M bereits eingesetzt haben. Daß die zweiten Momente bei diesen Proben wesentlich niedriger als bei den linearen Polyäthylenen liegen, könnte daran liegen, daß an den Verzweigungen und Kettenenden, die in den kristallinen Bereichen zu Fehlstellen führen, zusätzliche Bewegungen stattfinden und damit das mittlere zweite Moment herabsetzen. Die zu dem Sprung im zweiten Moment führenden Bewegungen können offenbar in verzweigten Polyäthylenen intensiver - d.h. an mehreren Stellen - stattfinden, da hier das zweite Moment um 9 G^2 abnimmt. Beim PE GUR dagegen sind derartige Bewegungen offenbar nicht vorhanden, die sich durch eine sprunghafte Änderung des zweiten Momentes bemerkbar machen, trotzdem liegt das zweite Moment um 6 G^2 niedriger als der theoretische Wert bei 303 K. Die Erklärung dafür muß in der strukturbedingten sehr großen Oberfläche im PE GUR liegen (siehe Abb. 6). Die Protonen an der Oberfläche erfahren nur die Hälfte der intramolekularen magnetischen Wirkungen, was allerdings nur etwa 3 bis 4 G^2 im zweiten Moment ausmacht. Gewichtet mit dem relativen Anteil der Oberflächenatome bleibt dieser Effekt für das gesamte zweite Moment unwesentlich. Außerdem sind an der Oberfläche Feldgradienten zu erwarten, die im allgemeinen die Resonanzlinie verschmälern. Ob dieser Effekt die Erklärung ist,

muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassend läßt sich also Frage 2) wie folgt beantworten: Das theoretisch zu erwartende zweite Moment findet sich bei schmelzkristallisierten Polyäthylenen nur bis zu einer bestimmten Temperatur, bei der in den kristallinen Bereichen Bewegungen einsetzen, die für eine Anzahl von starren Protonen das mittlere Dipolfeld herabsetzen und somit das mittlere zweite Moment der Resonanzlinie verringern. Die Einsatztemperatur dieser Bewegung ist strukturabhängig und liegt im Bereich von Zimmertemperaturen. Daher finden sich bei der Auswertung von Zimmertemperaturmessungen teilweise vom theoretischen Wert 28 G^2 abweichende zweite Momente. Hiermit ist auch zum Teil Frage 1) beantwortet: Wenn bei Zimmertemperatur je nach, durch Vorgeschichte bedingter, Struktur Bewegungen in den kristallinen Bereichen stattfinden, kann der Anteil der unbeweglichen Kettensegmente und damit der Anteil der breiten Resonanzlinie nie mit dem Kristallanteil übereinstimmen.

Man könnte nun auf die Idee kommen, den Anteil der Komponente Nr. 4, deren Auftreten evtl. mit den Bewegungen in den Kristalliten gekoppelt ist, zu dem Anteil der starren Protonen hinzuzurechnen, um den Kristallanteil zu erhalten. Dann wäre aber z.B. die "NMR-Kristallinität" von PE 1800 M höher als die von PE 4261 Z (siehe Tab. 1). Die "Relaxation Nr. 4" ist zwar einerseits wahrscheinlich durch Bewegungen in Lamellenkristallen, andererseits aber auch stark durch Bewegungen an Verzweigungen bedingt: unter 1 % bei linearen Polyäthylenen, 4 bis 11 % bei verzweigten Polyäthylenen (siehe Tab. 1) ! Ferner sei darauf hingewiesen, daß bei tiefen Temperaturen unterhalb des (zwar nicht exakt bekannten) Glaspunktes noch mehr als 10 % der Protonen als bewegliche Protonen relaxieren (Abb. 3, 9), obwohl die Kettensegmente selbst unbeweglich sein sollten.

Solange also nicht die Art der Bewegungen, die man allgemein mit γ-Prozeß bezeichnet und die nach dem bisher Gesagten zu den NMR-Relaxationen nach der Art des "motional narrowing" führen, genauer bekannt ist, kann man aus den NMR-Messungen keine Aussagen über die anteilmäßige Verteilung von Kettensegmenten in bestimmten Strukturanordnungen machen. Denn unabhängig von Kettensegmentbewegungen finden Relaxationen aufgrund von Bewegungen statt, die nach dem bisherigen Wissensstand keine Aussagen über die Polymerkettenanordnung erlaubt. Damit sind Kristallinitätsbestimmungen oder auch Glaspunktsbestimmungen mit Hilfe der Protonen-Festkörper-NMR an Polyäthylen unmöglich.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Eine Interpretation von Kernresonanzkurven bei teilkristallinen Polymeren erfordert eine Zerlegung der Meßkurve in Signal-Anteile von starren und beweglichen Kettensegmenten. Am Beispiel des Polyäthylen konnte gezeigt werden, daß es Zerlegungsmöglichkeiten gibt, die zu unterschiedlichen Ergebnissen, z.B. für den Anteil starrer Kettensegmente (Kristallanteil), führen[41]. Die Zerlegungsmethode nach Bergmann[40] wird mit empirischen Kurventypen durchgeführt (Tieftemperatursignal, Gauß-Lorentz-Produktkurve), für deren Form und Temperaturabhängigkeit nur unbefriedigende theoretische Grundlagen bestehen. Das Hauptargument für diese Zerlegung ist die Übereinstimmung des damit bestimmten Kristallanteils mit anderen Methoden. Die Zerlegung in Lorentzkurven für die beweglichen Kettensegmente plus einer empirischen Näherung für das kristalline Signal ist durch eine - wenn auch sehr einfache - Theorie begründet, ergibt aber widersprüchliche Ergebnisse vor allem bzgl. des Kristallanteils. Doch diese Widersprüche können aufgelöst werden, wenn man als relaxationsbewirkende Bewegung den γ-Prozeß annimmt und sich darunter Kettensegmentumlagerungen oder Kinkenbewegungen vorstellt, die unabhängig von einer makroskopischen Kettenbewegung ablaufen können, zumal die physikalischen Konstanten dieser Bewegungen (Aktivierungsenergie, Bewegungsfrequenz) in den theoretischen Ansatz passen. Unbequem ist an diesem Modell jedoch, daß damit entgegen der herkömmlichen Meinung aus Kernresonanzmessungen keine direkten Aussagen mehr über makroskopische Kettenumlagerungen oder Kristallanteil gewonnen werden können. Da aber die kernmagnetischen Wechselwirkungen nicht sehr weitreichend sind, ist eigentlich auch nicht zu erwarten, daß man mit NMR weitreichende Kettenbewegungen identifizieren kann. Ferner wird bereits seit langem die Existenz und Bewegung von Kinken in kristallinen Bereichen als wanderfähige Fehlstellen diskutiert[60,61,62]

und auch theoretisch begründet[63], was eine Kristallanteilbestimmung über NMR in Frage stellt, solange man nicht die Konzentration der Fehlstellen und die Anzahl der an Fehlstellenbewegung relaxierenden Spins kennt.

Auf diesem Gebiet sind noch viele Fragen offen und die bisherigen Vorstellungen über die Aussagemöglichkeiten der Kernresonanz für feste Polymere müssen überprüft werden. Dazu sind neben theoretischen Fortschritten bessere Kenntnisse von Strukturen und Oberstrukturen sowie Bewegungsabläufen in Polymeren notwendig, die nur durch Vergleich mit anderen Untersuchungsverfahren, besonders Röntgenkleinwinkelstreuung und dielektrischen Messungen erhalten werden können.

Was für Bewegungen oder Effekte sind es zum Beispiel, die das zweite Moment des Signals der starren Kettensegmente in schmelzkristallisiertem Polyäthylen verringern? Was ist wirklich der γ-Prozeß, wie sind die Wirkungen der Kettenanordnung (Verspannung) auf den γ-Prozeß? Wie wirken sich Verzweigungen auf die Anordnung und Bewegung der Ketten aus? Bei allen Untersuchungen ist zu beachten, daß bei Polyäthylen die Effekte stark abhängig von der Vorgeschichte der Probe sein können (ein Aspekt, der etliche Diskrepanzen und Diskussionen in der Literatur klären könnte), daß man also wirklich identische Proben mit verschiedenen Verfahren charakterisiert, solange man nicht die Einwirkungen der Vorgeschichte kennt und berücksichtigen kann. Dazu gehört auch bei temperaturabhängigen Messungen ein einheitliches Temperaturprogramm für alle Untersuchungen, deren Ergebnisse untereinander verglichen werden sollen.

Abschließend kann man sagen, daß die Protonen-NMR für festes Polyäthylen noch viele zu lösende Probleme bietet und noch nicht als ausgereifte Methode zur Bestimmung des Ordnungszustandes bzw. der Kristallinität bezeichnet werden kann.

A.1. Fouriertransformation der "Pake-Funktion"

"Pake-Funktion" $p(\omega) = \frac{1}{4\sqrt{3a}} (a + \omega)^{-\frac{1}{2}}$ für $-a < \omega < 2a$

$$+ \frac{1}{4\sqrt{3a}} (a - \omega)^{-\frac{1}{2}} \text{ für } -2a < \omega < a$$

Da $p(\omega)$ eine gerade Funktion ist ($p(\omega) = p(-\omega)$), ergibt sich für die Fouriertransformation:

$$\mathcal{F}\{p(\omega)\} = \int_{-\infty}^{\infty} p(\omega) \cos \omega y \, d\omega = 2 \int_{0}^{\infty} p(\omega) \cos \omega y \, d\omega$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{a} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a - \omega}} d\omega + \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{2a} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a + \omega}} d\omega$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{-a}^{0} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a + \omega}} d\omega + \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{2a} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a + \omega}} d\omega$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{-a}^{2a} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a + \omega}} d\omega$$

mit $z = a + \omega$, $\omega = z - a$, $d\omega = dz$, $-a < \omega < 2a$,
$0 < z < 3a$

$$= \frac{\cos at}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{3a} \frac{\cos zt}{\sqrt{z}} dz + \frac{\sin at}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{3a} \frac{\sin zt}{\sqrt{z}} dz$$

mit $zt = x$, $z = \frac{x}{t}$, $dx = t\,dz$, $0 < z < 3a$,
$0 < x < 3at$

$$= \frac{\cos at}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{3at} \frac{\cos x}{\sqrt{x}} \frac{\sqrt{t}}{t} dx + \frac{\sin at}{2\sqrt{3a}} \int_{0}^{3at} \frac{\sin x}{\sqrt{x}} \frac{\sqrt{t}}{t} dx$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{3at}} \{\cos at \cdot C(3at) + \sin at \cdot S(3at)\}$$

mit $C(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{t} \frac{\cos x}{\sqrt{x}} dx$

$S(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{t} \frac{\sin x}{\sqrt{x}} dx$

} Fresnel-Integrale

Für die Verarbeitung durch den Rechner war eine Reihenentwicklung für kleine Argumente sowie eine asymptotische Reihe für große Argumente nötig. Außerdem erforderte das Variationsprogramm entsprechende Ausdrücke für die erste Ableitung der Funktion.

Reihenentwicklung für kleine Argumente (at < 1):
In diesem Fall erwies es sich als vorteilhaft, die Funktion p(ω) vor der Fouriertransformation als Reihe zu entwickeln:

$$F\{p(\omega)\} = \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{-a}^{2a} \frac{\cos \omega t}{\sqrt{a+\omega}}\, d\omega$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{-a}^{2a} \{\frac{1}{\sqrt{a+\omega}} - \frac{\omega^2 t^2}{\sqrt{a+\omega}} + \frac{\omega^2 t^4}{24\sqrt{a+\omega}} - \frac{\omega^6 t^6}{720\sqrt{a+\omega}} + \ldots\} d\omega$$

Die Entwicklung bis zur 6. Potenz ist nötig, damit die Funktion für die erste Ableitung weit genug gültig ist, um durch die asymptotische Reihe für große Argumente fortgesetzt zu werden.

$$F\{p(\omega)\} = \frac{1}{2\sqrt{3a}} \int_{o}^{3a} \{\frac{1}{\sqrt{z}} - \frac{(z-a)^2 t^2}{2\sqrt{z}} + \frac{(z-a)^4 t^4}{24\sqrt{z}} - \frac{(z-a)^6 t^6}{720\sqrt{z}}\} dz$$

$$= 1 - \frac{2}{5} a^2 t^2 + \frac{2}{35} a^4 t^4 - \frac{212}{45045} a^6 t^6$$

Damit wir der Ansatz für das kristalline Signal:

$$f(t) = M_1 \cdot \exp(-G_1 t^2) \left(1 - \frac{2}{5} a^2 t^2 + \frac{2}{35} a^4 t^4 - \frac{212}{45045} a^6 t^6\right)$$

Die für das Variationsprogramm nötige Ableitung lautet:

$$\frac{\partial f}{\partial a} = M_1 \cdot \exp(-G_1 t^2) \frac{1}{a} \left(-2 \frac{2}{5} a^2 t^2 + 4 \frac{2}{35} a^4 t^4 - 6 \frac{212}{45045} a^6 t^6\right)$$

(Die scheinbar umständliche Schreibweise legt eine günstige Programmierung nahe.)

Asymptotische Entwicklung für große Argumente (at > 1):

$$F\{p(\omega)\} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\cos\left(at - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{3\ at}} + \frac{1}{3} \frac{\sin 2\ at}{2\ at}$$

Damit wird der Ansatz für das kristalline Signal:

$$f(t) = M_1 \exp(-G_1 t^2) \cdot \{\sqrt{\frac{\pi}{12\ at}} \cos\left(at - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{\sin 2\ at}{6\ at}\}$$

Die für das Variationsprogramm nötige Ableitung lautet:

$$\frac{\partial f}{\partial a} = M_1 \exp(-G_1 t^2) \cdot \frac{1}{2a} \{\frac{2}{3} \cos 2at - \sqrt{\frac{\pi at}{3}} \sin\left(at - \frac{\pi}{4}\right) - \sqrt{\frac{\pi}{12at}} \cos\left(at - \frac{\pi}{4}\right) - 2 \frac{\sin 2\ at}{6at}\}$$

Der Parameter a hängt mit dem Protonenabstand zusammen:

$$a = \frac{3}{4} \mu\gamma \frac{1}{r^3} = 282.9 \cdot \frac{1}{r^3} \frac{\overset{o}{A}^3}{ms}$$

Das zweite Moment der Resonanzlinie berechnet sich als:

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \left(2\ G_1 + \frac{4}{5} a^2 \right) \gamma^{-2}$$

A.2. Strukturdaten von Polyäthylen

Die Berechnung des 2. Momentes der Resonanzlinie sowie die Bestimmung des Kristallanteils aus der Probendichte erfordert Daten über die räumliche Anordnung der Atome. Die Polyäthylenketten kristallisieren teilweise in der Anordnung eines orthorhombischen Gitters, dessen Dimensionen durch drei kristallographische Achsen a, b, c beschrieben werden können. Die Lage der Atome, insbesondere der Protonen in diesem Gitter zeigt Abb. 10.

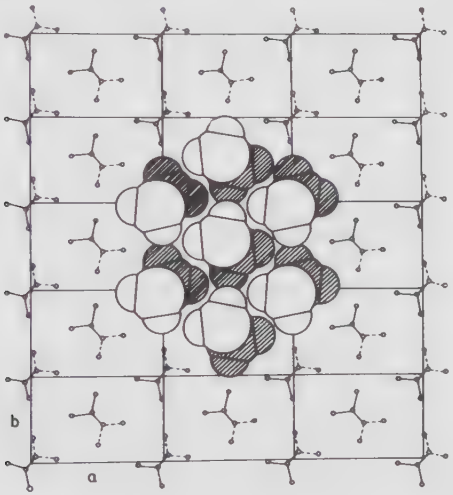

Abb. 10: Schnitt senkrecht zu den Ketten des rhombischen Polyäthylenidealkristalls

Die Größe der Einheitszelle a·b·c kann man aus der Winkellage von Röntgenbeugungsreflexen entnehmen, ihre Dichte ergibt sich dann als $\rho_c = \frac{4 \times 14.02709}{6.023 \cdot 10^{23}}\ g \cdot \frac{1}{a \cdot b \cdot c}$. Die nicht

kristallisierenden Kettensegmente bilden - mehr oder weniger verknäuelt - amorphe Bereiche um die Kristallite, in denen die Positionen von einzelnen Atomen nicht mehr exakt angegeben werden können. Man kann hier lediglich eine mittlere Dichte ρ_a und evtl. Orientierungsverteilungen der Kettensegmente bestimmen. Im einfachsten Fall läßt sich eine Struktur ähnlich wie in der Schmelze annehmen, was es ermöglichst, die "amorphe" Dichte ρ_a aus einem Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes auf Zimmertemperatur zu extrapolieren. Die mit dieser Vereinfachung verbundenen Probleme sind in[45,47,48,55,56] diskutiert. Bei einem Anteil w_c von kristallisierten Kettensegmenten ergibt sich die makroskopische Dichte ρ als:

$$\rho = w_c \cdot \rho_c + (1 - w_c) \cdot \rho_a$$

Umgekehrt läßt sich aus der makroskopischen Dichte ρ der Kristallanteil w_c bestimmen:

$$w_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c}$$

Tabelle 3 zeigt (ohne Anspruch auf Vollständigkeit), wie groß die Vielfalt der in der Literatur zu findenden Werte für die kristallographischen Daten und die Dichten ρ_c und ρ_a ist. Die Auswirkungen auf Bestimmung des Kristallanteils w_c sind an einem Beispiel eines PE mit $\rho = 0.9707$ dargestellt.

a/Å	b/Å	c/Å	ρ_c	ρ_a	w_c	Quelle
7.40	4.93	2.534	1.008	0.852	79,0	42
				0.857	78,2	
7.36	4.92	2.534	1.015	(0.855)	75.6	44
		2.540	1.013	(0.855)	76.4	43
			0.9751	0.8547	96.8	45
7.410	4.955	2.543	0.9977	(0.855)	83.3	46
7.406	4.941	2.547	0.9995	0.8635	81.2	47,48
				0.8866	76.7	
			0.9938	0.8866	77.1	81
7.418	4.946	2.546	0.9975	(0.855)	83.4	52
7.418	4.946	2.546	0.9972	0.854	83.7	57
7.388	4.929	2.539	1.005	0.843	81.6	55,56
				0.852	80.3	
				0.890	72.7	
		2.553				54
			(1.000)	0.855	82.2	Polymer Handbook
			0.991	0.811	90.6	49
			0.9995	0.8518	82.9	50,51
			0.9988	0.8503	83.4	15
			1.000	0.8658	80.5	BASF
			1.000	0.8621	81.1	26,65
			1.001	0.8643	80.3	40
			(1.000)	0.8575	81.8	*

Tabelle 3: Kristallachsen und kristalline (ρ_c) und amorphe (ρ_a) Dichte (in g/cm³) von Polyäthylen bei 25° C, w_c einer Probe von ρ = 0.9707 g/cm³ (Werte in Klammern für Kristallanteilbestimmung eingesetzt).

Bemerkungen:

43 : Quelle 44 in 43 zitiert !

45 : $v_a = 1.1495 + 9 \cdot 10^{-4}\ T/^oC$, v_a (25°C) = 1.170, Extrapolation der Schmelze

47,48 : $v_a = 1.136 + 8.85 \cdot 10^{-4}\ T/^oC \Rightarrow \rho_a$ (25°c) = 0.8635, Extrapolation der Schmelze; ρ_a = 0.8866 aus Röntgenanalyse

81 : Quelle 47 in 81 zitiert !

52 : Bestimmt an PE 6011 L

55,56 : $\rho_a = 0.857 - 5.62 \cdot 10^{-4}\ T/^oC$, $\rho_a\ (25^oC) = 0.843$, Extrapolation der Schmelze in ρ

$v_a = 1.150 + 9.61 \cdot 10^{-4}\ T/^oC$, $\rho_a\ (25^oC) = 0.852$, Extrapolation der Schmelze in v

$\rho_a = 0.890$ aus Röntgenanalyse

54 : Lösungskristalle !

49 : lt. Zitat in 81

50,51 : $v_a = 1.152 + 8.8 \cdot 10^{-4}\ T/^oC$, $v_c = 0.993 + 3 \cdot 10^{-4} T/^oC$

15 : Werte für "Zimmertemperatur"

* : Eigene Berechnung sindexmessung der Schmelze und Extrapolation

Zum Teil lassen sich die Diskrepanzen in den Werten für die Einheitslänge der a- und b-Achsen dadurch erklären, daß aufgrund verschiedener Proben mit verschiedenen Molekulargewichtsverteilungen und/oder verschiedenen Kristallisationsbedingungen die Lage von Fehlstellen die mittleren Werte der Abstände beeinflußt. Dies wird auch deutlich bei der Untersuchung der Gitteraufweitung durch den Einbau von Verzweigungen bei verzweigten Polymeren:

CH_3/1000 C	$\rho_c / \frac{g}{cm^3}$
0	1.014
<1	1.005
3	0.999
10	0.985
30	0.984
30	0.980
40	0.979
80	0.956

Tabelle 4a: Walter und Reding[44)]

CH_3/1000 C	$\rho_c / \frac{g}{cm^3}$
0.3	0.9977
2	0.9984
17,5	0.9878
23	0.9900
37	0.9824

Tabelle 4b: Cole und Holmes[46)]

Nicht zu erklären ist allerdings die Variationsbreite für den Wert der c-Achse, der aufgrund der starken kovalenten Bindung relativ strukturunabhängig sein sollte.

Die Änderung der Strukturparameter mit der Temperatur läßt sich noch schlechter durch einen allgemein gültigen Ausdruck beschreiben, da hier die Art und Vorgeschichte der Probe von großem Einfluß ist. Ein Bezug auf Literaturwerte[46,47,48,55,56] kann nur als Näherung in Frage kommen. Am sinnvollsten scheinen für die Berechnung des zweiten Momentes der Resonanzlinie die Werte von Zugenmaier und Cantow[52]: a = 7.418 Å b = 4.946 Å c = 2.546 Å bei 25°C, da diese Werte relativ aktuell und am Hostalen 6011 L bestimmt sind. Mit diesen (gerundeten) Werten wird ρ_c = 0.9973 g/cm³, für ρ_a bevorzuge ich den Wert ρ_a = 0.855 g/cm³.

Das nächste Problem ist die Position der Protonen und vor allem der Protonenabstand innerhalb einer CH_2-Gruppe, der aufgrund der Summation über r^{-6} als kleinster Spinabstand den Hauptbeitrag zum zweiten Moment der Resonanzlinie liefert. In Tab. 5 sind einige Literaturwerte für 25°C zusammengestellt, es bedeuten:
CH : Abstand Kohlenstoff-Wasserstoff, ∢ : Winkel H-C-H,
H : Protonenpaarabstand.

Bemerkenswert ist, daß sich in der NMR-Literatur ein Wert von H = 1.78 bis 1.79 Å durchgesetzt hat, der zwar für Methan richtig ist, für längere Kohlenwasserstoffe aber niedriger sein sollte. Mir erscheint ein Wert von 1.725 Å am sinnvollsten, da es sich bei den CH_2-Gruppen von Polyäthylen um zweifach substituierte Kohlenstoffe handelt und eine Verrringerung des Tetreaderwinkels auf 107° zwischen den Protonenbindungen relativ gesichert ist. Für das zweite Moment der Resonanzlinie macht eine Verringerung des Wertes für H von 1.78 auf 1.725 Å etwa 2 G^2 bzw. 7 % aus.

CH/Å	ϕ	H/Å	Quelle	Bemerkungen
(1.072)	107	1.724	57	
1.073	(107)	1.725	Tabellenwerk	CH für 2-fach substituiertes C
1.073	109.5	1.752	Tabellenwerk	Tetreaderansatz
1.091	(107)	1.754	Tabellenwerk	CH für Methan
1.091	109.5	1.782	Tabellenwerk	Wert für Methan
1.08	109.5	1.764	43	
1.1	107	1.768	18	
1.09	109.5	1.78	16,33,34,35, 58,80	
1.094	109.5	1.786	5,7	
		1.79	8,11,12,19	8 und 11 sind Ursprung

H = 1.79 Å ebenfalls in:

A. Peterlin, G. Meinel, H.G. Olf;	Journ.Polym.Sci. B,4, 339, 1966
U. Haeberlen;	KolloidZ.-Z.Polym. 255, 15, 1967
B. Christ, A. Peterlin;	Journ.Polym.Sci. A2,7, 1165, 1969
M. Stohrer, E. Noack;	Journ.Chem.Phys. 67, 3729, 1977

Tabelle 5: Protonenpaarabstand in Polyäthylen
(Werte in Klammern für Berechnung eingesetzt.)

Interessant ist in diesem Zusammehang die Arbeit von Odajima, Sauer und Woodward[8], die die gemessenen zweiten Momente von Paraffinen und Polyäthylen mit den theoretischen Werten - einmal mit H = 1.72 Å und einmal mit H = 1.79 Å berechnet - vergleichen.Zitat[8]: "From a comparison of the experimental second-moment-values for polyethylene at low temperatures (77 K) with the calculated ones, it would appear that the equations based on a 1.79 Å proton-proton distance are the more correct ones. ... However, an

estimate of the amount of zero-point motion occurring has not been made, and hence this conclusion may have to be modified."

Hier zeigt sich die Argumentation, die wahrscheinlich dazu geführt hat, daß sich in der NMR-Literatur ein Protonenabstand von 1.79 Å festgesetzt hat.

A.3. Berechnung des zweiten Momentes von Polyäthylen

Für die Berechnung des zweiten Momentes wurden mit Hilfe eines Rechners die Protonenkoordinaten der 22 nächsten Nachbarketten erzeugt, sodaß die Berücksichtigung aller Protonen bis zu einem Kugelradius von 9.5 Å möglich war (Abb. 11).

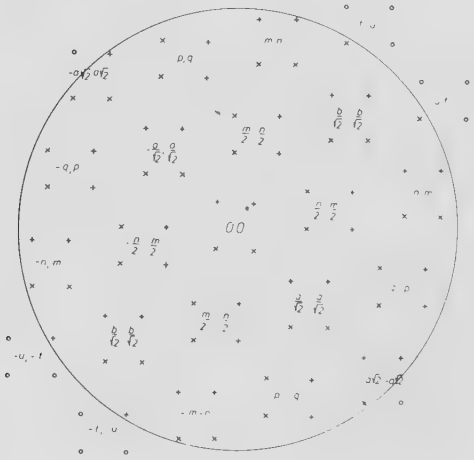

Abb. 11: Protonenkoordinaten, Projektion auf a-b-Ebene

x : Protonen einer Ebene z = o
+ : Protonen einer Ebene z = $\frac{c}{2}$
o : unberücksichtigte Protonen

Definition der Kettenkoordinaten (Kettenmitte):

$m = \sqrt{a^2 + b^2} \cdot \cos\left(\arctan \frac{a}{b} + 45\right)$

$n = \sqrt{a^2 + b^2} \cdot \sin\left(\arctan \frac{a}{b} + 45\right)$

$p = \sqrt{9a^2 + b^2} \cdot \cos\left(\arctan \frac{b}{3a} + 45\right)/2$

$q = \sqrt{9a^2 + b^2} \cdot \sin\left(\arctan \frac{b}{3a} + 45\right)/2$

$t = \sqrt{a^2 + 9b^2} \cdot \cos\left(\arctan \frac{a}{3b} + 45\right)/2$

$u = \sqrt{a^2 + 9b^2} \cdot \sin\left(\arctan \frac{a}{3b} + 45\right)/2$

Als Variable konnten die Gitterkonstanten a, b, c und der Protonenabstand H innerhalb einer CH_2-Gruppe vorgegeben werden. Folgende Strukturdaten wurden nicht variiert:
Bindungswinkel HCH : 107^o
Bindungswinkel C-C-C : 111^o
Winkel zwischen Zick-Zack-Ebene der Kette und a-Achse: 45^o.

In 14 Durchgängen wurde das zweite Moment mit wachsenden Kugeldurchmessern r_{max} zwischen 3.0 und 9.5 Å berechnet. Da der Beitrag eines Spins mit r^{-6} abnimmt, die Anzahl der Spins aber mit r^3_{max} zunimmt, ist eine Abhängigkeit des zweiten Momentes mit r^{-3}_{max} zu erwarten. Abb. 12 zeigt daher den Wert des zweiten Momentes über $1/r^3_{max}$.

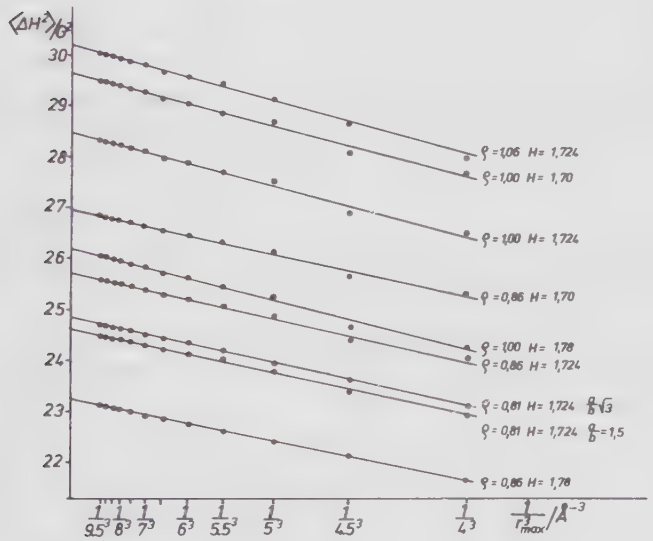

Abb. 12: Extrapolation von $\langle \Delta H^2 \rangle$ für $r_{max} \rightarrow \infty$

Der lineare Verlauf läßt eine sichere Extrapolation $r_{max} \rightarrow \infty$ zu.

Im Rechnerprogramm ist die getrennte Ausgabe des inter- und des intramolekularen Beitrags möglich.

Da die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter und damit der kristallinen Dichte aufgrund der Strukturabhängigkeit schwer exakt angegeben werden kann, wurde statt der Temperaturabhängigkeit die Abhängigkeit des zweiten Momentes von der Dichte berechnet. Der Wert für die c-Achse wurde konstant gehalten; um dann zu einer gegebenen Dichte ρ die zur Berechnung des zweiten Momentes notwendigen Werte von a und b zu erhalten, wurde das Verhältnis a/b für verschiedene Dichten ρ_c aus der Arbeit von Swan[48] bestimmt. Weiterhin wurde angenommen, daß man für die Berechnung des zweiten Momentes der starren amorphen Bereiche eine hexagonale Anordnung der Ketten ansetzen kann, was es erlaubt, das zweite Moment wie das der kristallinen Phase mit dem Verhältnis $a/b = \sqrt{3}$ zu berechnen. Abb. 13 zeigt den angenommenen Verlauf der Werte für a/b über einen Dichtebereich von amorphen bis zu kristallinen Dichten, mit einer Polynom-Interpolation zwischen den Werten der amorphen Dichten bis 0.88 g/cm^3 und den Werten für die kristallinen Dichten von Swan[48].

Die aus diesem stark vereinfachten Ansatz für die amorphen Bereiche berechneten Momente zeigt Abb. 14 in Abhängigkeit von der Dichte.

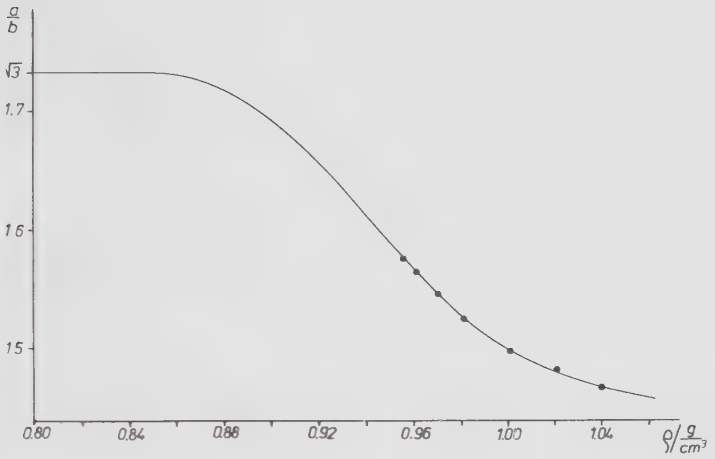

Abb. 13: $\frac{a}{b}$ über ρ, eingezeichnete Punkte sind Werte von Swan[48)]

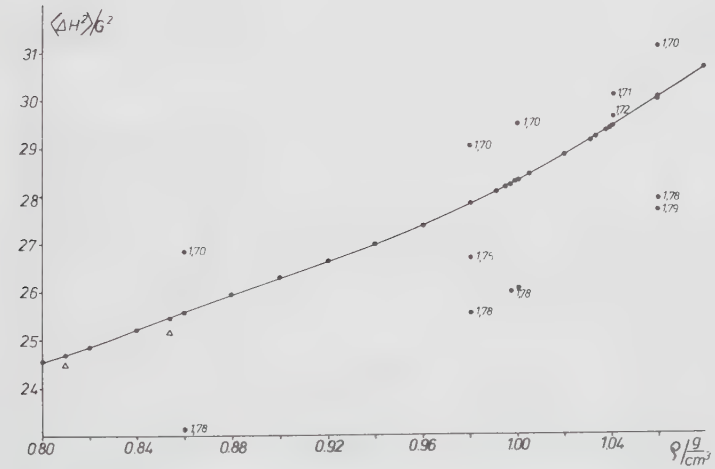

Abb. 14: Zweites Moment für Polyäthylen.
Durchgezogene Linie : Protonenabstand H = 1.724 Å
Zahlenangaben geben Protonenabstände an
Δ : a-b-Achsenverhältnis = $\sqrt{3}$

Für einzelne Werte von ρ wurde der Einfluß einer Variation des Protonenabstandes H oder des Achsenverhältnisses $\frac{a}{b}$ auf den Wert des zweiten Momentes berechnet und eingezeichnet. Man sieht, daß die genaue Kenntnis des Protonenabstandes sehr wichtig ist, während eine Variation des Achsenverhältnisses $\frac{a}{b}$ nur von geringem Einfluß ist. Das liegt daran, daß der Protonenabstand den intramolekularen Beitrag zum zweiten Moment bestimmt, der etwa 80 % des gesamten Wertes ausmacht, während sich die Struktureinflüsse der Kettenanordnung zueinander nur über die 20 % Anteil der intermolekularen Beiträge im zweiten Moment äußern.

Die Vereinfachungen für die amorphen Bereiche"gestreckte Ketten","hexagonale Anordnung" sind sehr stark und erlauben nur eine grobe Abschätzung. Eine genauere Berechnung des intramolekularen Beitrages des zweiten Momentes findet sich bei Schmedding und Zachmann[33,34,35], wo dann auch der Einfluß von Bewegungen der amorphen Ketten auf das 2. Moment berechnet ist. Derartige exakte Rechnungen verlieren aber für die Praxis ihren Sinn, solange der intermolekulare Beitrag nicht ebenso exakt berechnet werden kann.

Mit den Werten[57]: Protonenabstand $h = 1.724$ Å

$a = 7.418$ Å, $b = 4.946$ Å, $c = 2.546$ Å } entspricht $\rho = 0.9973$

ergibt sich für die kristallinen Bereiche bei 25°C ein theoretisches zweites Moment von 28.3 G^2. Für 133 K ergibt sich nach Daten von Swan[48]

$a = 7.166$ Å
$b = 4.899$ Å entspricht $\rho = 1.041 \Rightarrow \langle M_2^2 \rangle = 29.6\ G^2$
$c = 2.548$ Å

bzw. nach Daten von Cole und Holmes[46]

$a = 7.20$ Å
$b = 4.89$ Å entspricht $\rho = 1.038 \Rightarrow \langle M_2^2 \rangle = 29.5\ G^2$

mit ebenfalls $c = 2.548$ Å.

Für die starren amorphen Bereiche unterhalb 200 K ist mit einem zweiten Moment von 26 G^2 zu rechnen, wenn man eine Dichte von 0.9 annimmt.

Für die Redfield-Theorie ergibt sich als theoretisches zweites Moment für die amorphen Bereiche bei

$$303\ K, 0.854\ \frac{g}{cm^3}, \frac{a}{b} = \sqrt{3} : 25.5\ G^2$$

$$373\ K, 0.810\ \frac{g}{cm^3}, \frac{a}{b} = \sqrt{3} : 24.7\ G^2$$

also etwa 25 G^2 als Mittelwert über dem Temperaturbereich der Gültigkeit des Redfield-Ansatzes.

A.4. Kristallanteilbestimmung von Polyäthylen

Da häufig als entscheidendes Argument bei der Interpretation von NMR-Messungen an Polyäthylen die Übereinstimmung des Kristallanteils mit dem Anteil des Signals der starren Kettensegmente ist[13,25,26,30], möchte ich kurz auf einige Methoden zur Kristallanteilbestimmung eingehen:

Dichte: Bei bekannter Dichte der kristallinen und der amorphen Phase und einem reinen Zwei-Phasen-System ergibt sich der Kristallanteil aus der makroskopischen Dichte als:

$$w_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c}$$

Im Abschnitt "Strukturdaten" ist an einem Beispiel bereits gezeigt worden, wie groß die Unsicherheit in der Angabe des Kristallanteils einer Probe der Dichte ρ = 0.9707 ist: 72.7 bis 90.6 %. Immerhin bietet die Methode die Möglichkeit, bei einmal gewählten Werten für ρ_c und ρ_a die Kristallanteile einer Probenserie relativ zueinander zu bestimmen. Schwierig wird es dann aber dennoch, wenn verzweigtes Polyäthylen mit linearem verglichen werden soll, da man eine Verringerung der kristallinen Dichte mit der Anzahl der Verzweigungen berücksichtigen muß (Tabelle 4). Noch ungenauer wird die Methode, wenn sich die Hinweise auf eine Dreiphasenstruktur mit amorpher Struktur innerhalb und außerhalb von Lamellenpaketen bestätigen[47,48,63,66,70] und die amorphen Bereiche unterschiedliche Dichten besitzen. Tabelle 6 zeigt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben eine Zusammenstellung von in Frage kommenden Werten des Kristallanteils.

Kalorimetrie: Die beim Aufschmelzen der Kristallite freiwerdende Schmelzenthalpie kann mit einem Kalorimeter bestimmt werden und ergibt zu der Schmelzenthalpie des 100 %igen Kristalls ins Verhältnis gesetzt den Kristallanteil. Problematisch ist bei dieser Methode die Berücksichtigung der Verringerung der angezeigten Energie durch die Ober-

1800 M ρ = .9181 g/cm³	1800 H ρ = .9196 g/cm³	4261 Z ρ = .9465 g/cm³	5041 D ρ = .9502 g/cm³	6011 L ρ = .9707 g/cm³	PE GUR ρ = .940 g/cm³	Quelle: ρ_a/ρ_c in g/cm³
43.7 30.4	44.8 31.8	64.4 56.0	67.1 59.3	81.2 76.7	59.8 50.3	47,48: 0.8635/0.9995 0.8866/0.9995
50.7 47.3 26.7	51.7 48.3 28.1	67.8 65.6 52.2	70.0 67.9 55.4	81.6 80.3 72.7	64.0 61.5 46.5	55,56: 0.843 /1.005 0.852 /1.005 0.890 /1.005
48.9	49.9	67.7	70.1	82.9	63.5	50,51: 0.8518/0.9995
48.6	49.7	68.1	70.5	83.7	63.7	57 : 0.854 /0.9972
44.2	45.3	64.7	67.2	81.1	60.1	26,65: 0.8621/1.000
42.9	44.0	63.6	66.2	80.3	59.0	40 : 0.8643/1.001
42.4	43.6	63.5	66.2	80.5	58.8	BASF : 0.8658/1.000
46.0 53.9	47.1 55.1	64.8	67.1 75.9	79.9	60.6	44 : 0.855 /1.005 Berücksicht.v.Verzw.
48.1 53.0	49.1 54.2	67.6	70.0 72.1	83.3	63.2	46 : 0.855 /0.9977 Berücksicht.v.Verzw.
	47	63	68		63	Herstellerangaben
	43	62	68		65	Ratje,Grüber,Promot.
36	35	58	62	78	73.5	Kalorimetrie

Tabelle 6: Kristallanteil der untersuchten Proben in %

flächenenergie der Kristallite und die Behandlung der Kristallfehlstellen. Besonders bei verzweigten Polyäthylenen kann dies zu merklichen Fehlern führen. In Tabelle 6 sind auch die Ergebnisse dieser Methode (ohne Korrektor des Kristallitgrößeneffektes) zum Vergleich angegeben.

Röntgen: Eine relativ zuverlässige, wenn auch sehr aufwendige Methode, ist die Zerlegung der Röntgenstreukurve in kristallinen und amorphen Anteil z.B. nach der Methode von Ruland[82, 83,84] oder Kavesh[55]. Aufgrund des Aufwandes wurde auf eine derartige Analyse verzichtet. Es ist allerdings zu bemerken, daß Fehlstellen in Kristalliten bei dieser Methode als kristalline Bereiche gelten, während bei der NMR-Analyse diese Bereiche zum amorphen zählen, sofern an diesen Stellen Bewe-

gungen stattfinden. Weiterhin ist unklar, wie weit Bewegungen in den Grenzschichten der Kristallite möglich sind, sodaß auch diese Kettensegmente in kristallinen Bereichen das Signal einer "amorphen" Kette im NMR ergeben.

Aufgrund der Problematik der Kristallanteilbestimmung sind übereinstimmende Werte bei verschiedenen Verfahren in den meisten Fällen a priori nicht zu erwarten, wenn auch für bestimmte Probenserien durch geeignete Wahl der Parameter zu erreichen.

A.5. Variationsprogramm

Die Anregung für das Iterationsverfahren stammt dank eines Hinweises von M.Stohrer, Stuttgart aus der Dissertation von G. Held[78]. Zitat:
"Die Quadratsumme F war definiert als

$$F = \sum_{i=1}^{M} N_i \{y(x_i,\vec{p}) - z(x_i)\}^2 \quad , \qquad \text{(A114)}$$

wobei $N_i = 1/z(x_i)^2$ als Normierungsgröße dient. $\vec{p}$ ist dabei ein n-dimensionaler Vektor. Das Ziel ist, den Parametervektor $\vec{p}$ so zu bestimmen, daß F ein Minimum ist,d.h. der Gradient von F nach $\vec{p}$ soll = o sein. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird unter $\vec{F}_p$ der Gradientenvektor nach $\vec{p}$ der Quadratsumme F, unter $\vec{y}_p$ der Gradientenvektor der Modellfunktion $y(x_i,\vec{p})$ verstanden. Den Gradient von F gleich Null gesetzt ergibt:

$$\vec{F}_p = 2 \sum_{i=1}^{M} N_i \{y(x_i,\vec{p}) - z(x_i)\} \vec{y}_p(x_i,\vec{p}) = 0. \qquad \text{(A115)}$$

Diese Funktion ist nichtlinear in $\vec{p}$. Um zu einer Iterationsvorschrift zu gelangen, werden zwei Voraussetzungen gemacht:

(1) Der Wert der Modellfunktion $y(x_i,\vec{p}^{(j+1)})$ an der Stelle $\vec{p}^{(j+1)}$ läßt sich hinreichend gut durch eine Taylor-Entwicklung an der Stelle $\vec{p}^{(j)}$, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird, berechnen.
Mit dem Differenzvektor

$$\Delta\vec{p}^{(j)} = \vec{p}^{(j+1)} - \vec{p}^{(j)} \qquad \text{(A116a)}$$

wird die Taylor-Entwicklung

$$y(x_i,\vec{p}^{(j+1)}) = y(x_i,\vec{p}^{(j)}) + \vec{y}_p(x_i,\vec{p}^{(j)})\Delta\vec{p}^{(j)} \qquad \text{(A116b)}$$

Dies bedeutet eine Linearisierung der Quadratsumme F in $\vec{p}$ (nicht der Modellfunktion y!).

(2) Der Funktionswert F an der so gewonnenen Stelle $\vec{p}^{(j+1)}$ wird nach Einführung der Taylor-Entwicklung (A116b) als Minimum interpretiert, sodaß mit (A116b) aus (A115)

wird:

$$\vec{F}_p = 2 \sum_{i=1}^{M} N_i \{y(x_i,\vec{p}^{(j)}) + \vec{y}_p(x_i,\vec{p}^{(j)})\Delta\vec{p}^{(j)} - z(x_i)\}\vec{y}_p(x_i,\vec{p}^{(j)}) = 0. \tag{A117}$$

Daraus wird mit (A115):

$$\sum_{i=1}^{M} N_i \{\vec{y}_p(x_i,\vec{p}^{(j)})\Delta\vec{p}^{(j)}\}\,\vec{y}_p(x_i,\vec{p}^{(j)}) = -\tfrac{1}{2}\,\vec{F}_p \tag{A118}$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist ein Skalar, $\vec{y}_p$ und $\vec{F}_p$ sind Vektoren. Da diese Vektor-Gleichung für alle n-Komponenten erfüllt sein muß, stellt (A118) also ein inhomogenes Gleichungssystem zur Berechnung der Δp_1 bis Δp_n dar; in Matrizenschreibweise:

$$A\Delta\vec{p} = -\tfrac{1}{2}\,\vec{F}_p \tag{A119}$$

wobei die Matrixelemente der Gleichungsmatrix A definiert sind als

$$a_{lm} = \sum_{i=1}^{M} N_i \,\frac{\partial y(x_i,\vec{p}^{(j)})}{\partial p_l}\,\frac{\partial y(x_i,\vec{p}^{(j)})}{\partial p_m} \tag{A120}$$

Mit dem Lösungsvektor $\Delta\vec{p}^{(j)}$ wird nach (A116a) der Parametervektor $\vec{p}^{(j+1)}$ berechnet, der als Ausgangspunkt für die nächste Iteration verwendet wird usw.

Die Gleichungsmatrix A hat die sehr angenehme Eigenschaft, daß sie positiv definit ist. Die Lösungen $\Delta p^{(j)}$ sind also immer so geartet, daß auf der Fläche F abwärts gegangen wird, d.h. dem Minimum zu {100}. Auf aufwendige Kriterien zur Unterscheidung von Maxima und Minima kann deshalb verzichtet werden."

Im vorliegenden Fall ist n = 15, $M \leq 4096$ und

$$y(x_i,\vec{p}) = p_1 e^{-p_2 x_i^2} \frac{\sin(p_3 x_i)}{(p_3 x_i)} + \sum_K^4 p_{3K+1} e^{-P_{3K+2} x_i - P_{3K+3} x_i^2}$$

Die partiellen Ableitungen von $y(x_i,\vec{p})$ lauten in einer rechnergünstigen Form:

$$\text{FUN 1 A} = \exp(-P_2 x^2)$$

$$\text{FUN 1 B} = \frac{\sin P_3 x}{P_3 x}$$

$\frac{\partial y}{\partial P_1}$ = FUN 1 = FUN 1 A · FUN 1 B

$\frac{\partial y}{\partial P_2}$ = FUN 2 = - FUN 1 · P_1 · x^2

$\frac{\partial y}{\partial P_3}$ = FUN 3 = $-\frac{P_1}{P_3}$ FUN 1A (FUN 1B - cos P_3 x)

$\frac{\partial y}{\partial P_4}$ = FUN 4 = $\exp(-P_5 x - P_6 x^2)$ $\frac{\partial y}{\partial P_7}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{10}}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{13}}$ analog

$\frac{\partial y}{\partial P_5}$ = FUN 5 = - FUN 4 · P_1 · x $\frac{\partial y}{\partial P_8}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{11}}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{14}}$ analog

$\frac{\partial y}{\partial P_6}$ = FUN 6 = FUN 5 · x $\frac{\partial y}{\partial P_9}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{12}}$, $\frac{\partial y}{\partial P_{15}}$ analog

$y(x,\vec{p}) = FUNX = P_1 \cdot FUN1 + P_4 \cdot FUN4 + P_7 \cdot FUN7 + P_{10} \cdot FUN10 + P_{13} \cdot FUN13$

Für Parameter, die nicht variiert werden sollen, wird die entsprechende partielle Ableitung vor Aufstellen der Matrix Null gesetzt.

Die Matrix wird nach dem Verfahren von Cholesky[77)] invertiert, was es erlaubt, die inverse Matrix auf den gleichen Speicherplätzen wie die Ausgangsmatrix abzulegen. Nach Berechnung der Δp_i-Werte werden diese Werte auf maximal 50 % der alten p_i-Werte durch Verkürzen des Lösungsvektors $\Delta\vec{p}$ begrenzt. Dadurch werden einerseits Konvergenzschwierig-

keiten bei ungünstigen Anfangswerten vermieden, andererseits ist ein Vorzeichenwechsel der Parameter ausgeschlossen (überflüssige Komponenten konvergieren zu null). Auf aufwendige Abbruchkriterien konnte verzichtet werden, lediglich die Anzahl der Iterationen wurde vorgegeben, da die Rechnung direkt verfolgt werden konnte und die Zwischenergebnisse durch gleichzeitigen Display der Meßwerte und der Anpassungsfunktion graphisch dargestellt wurden. Das Programm liegt in einer Assembler-Version für einen Nicolet BNC-12-Rechner (12 K x 20 Bit) vor.

A.6. Literaturverzeichnis

1) PAKE, G.E.; NMR in Hydrated Crystals: Fine structure of the Proton Line, Journ.of Chem.Phys. 16(4)-327-1948

2) GUTOWSKY, H.S., KISTIAKONSKY, PAKE, PURCELL; Structural Investigations by NMR: Rigidcrystal lattices, Journ.of Chem.Phys. 17(10)-972-1949

3) ANDREW, E.R., R.Bersohn; NMR Lineshape for a Triangular Config. of Nuclei, Jorn.of Chem. Phys. 18(2)-159-1950

4) GUTOWSKY, H.S., G.E.PAKE; Structural Investigations by NMR: Hindered Rotation in Solids, Journ.of Chem.Phys.18(2)-162-1950

5) ANDREW, E.R.; Molecular Motion in certain Solid Hydrocarbons, Journ.of Chem.Phys. 18(5)-607-1950

6) WILSON, C.W., G.E. PAKE; Journ.Polym.Sci. 10,5-503-1953

7) McCALL, D.W., W.P. SLICHTER; Molecular motion in Polyethylene, Journ.Polym.Sci. 26-171-1957

8) ODAJIMA, A., J.A. SAUER, A.E. WOODWARD; Proton magnetic Resonance of some normal Paraffins and PE, Journ.Polym.Sci. 66-718-1962

9) KAIL, I.A.E., I.A. SAUER, A.E. WOODWARD; Proton Magnetic Resonance of PE-Crystals, Polymer 4-413-1963

10) McCALL, D.W. and D.C. DOUGLASS; Molecular Motion in Polyethylene, Polymer 4-433-1963

11) OLF, H.G., A. PETERLIN; Journ.Appl.Phys. 35-3108-1964

12) OLF, H.G., A. PETERLIN; NMR Study of molecular Motion in PE, Kolloid-Z.-Z.Polym. 215-97-1967

13) BERGMANN, K., K. NAWOTKI; Eine neue Interpretation der Breitlinien-NMR-Spektren von liearem Polyäthylen, Kolloid-Z.-Z.Polym. 219-132-1967

14) LOBODA-CACKOVIC, I., R. HOSEMANN, W. WILKE; Kernresonanzuntersuchungen an verstreckten und getemperten linearen PE, Kolloid-Z. -Z.Polym. 235-1253-1969

15) CACKOVIC, H., R. HOSEMANN, I. LOBODA-CACKOVIC, W.WILKE; Kristallartige Ketten in der amorphen Phase des linearen PE, Kolloid-Z.-Z.Polym. 235-1287-1969

16) KINEZLE, U., F. NOACK, I.v. SCHOTZ; Kernmagnet.Relaxation in festem Polypropylen, Kolloid-Z.-Z.Polym. 236(2)-129-1969

17) EICHHOFF, U. und H.G. ZACHMANN; Berechn.d.Linienform von amorph.u.partiellkrist.Polyäthylenterephthalat bei versch. Temperaturen, Kolloid-Z.-Z.Polym. 241-928-1970

18) HÄGELE, P.C. und W. PECHHOLD; Struktur und Konformationsberechnungen in Polymeren, Kolloid-Z.-Z.Polym. 241-977-1970

19) OLF, H.G., A. PETERLIN; NMR Study of molecular motion in Oriented long-chain Alkanes, 3-tlg., Journ. of Polym. Sci. A2,8-753-1970

20) SILLESCU, H.; Journ.Chem.Phys. 48(8)-3493-1968

21) SILLESCU, H.; Journ.Chem.Phys. 54(5)-2110-1971

22) FUJIMOTO, K.; Multiple NMR Experiments on some Crystalline Polymers, Polymer Journal 3-448-1972

24) ZACHMANN, H.G.; Untersuchungen der Struktur der nichtkristallinen Bereiche in Polymeren mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz, Kolloid-Z.-Z.Polym. 251-951-1973

23) ZACHMANN, H.G.; Kolloid-Z.-Z.Polym. 247-814-1971

25) BERGMANN, K., K. NAWOTKI; NMR-Untersuchung des Relaxationsverhaltens von PE, Kolloid-Z.-Z.Polym. 250-1094-1972

26) BERGMANN, K.; NMR-Untersuchung der Molekularbeweglichkeiten teilkristalliner Polymerer, Kolloid-Z.-Z.Polym. 251-962/979-1973

27) PHAOVIBUL, CACKOVIC, HOSEMANN; Phase transition and ... in solid n-paraffins, J.Polym.Sci.Polym. Phys. Ed. 11(12)-2377-1973

28) ENGELSBERG, M., I.J.LOWE, J.L. CAROLAN; NMR Line Shape of a Linear Chain of Spins, Phys.Rev. B7,3-924-1973

29) ENGELSBERG, M., I.J. LOWE; Free Induktion Decay Measurements and Determination of Moments in CaF_2, Phys. Rev. B1-August-1974

30) PHAOVIBUL, O., J.LOBODA-CACKOVIC, H. CACKOVIC, R. HOSEMANN; Chain conformation in linear PE and Paraffins defined by four NMR-Components, Makromol.Chem. 175-2991-1974

31) BERGMANN, K., K. DEMMLER; Untersuchung des Härtungsablaufs ungesättigter Polyesterharze mit Hilfe von NMR-Messungen, Colloid & Polymer Sci. 252-193-1974

32) McBRIERTY, V.J.; NMR of solid polymers: a review, Polymer, 15-503-1974

35) SCHMEDDING, P., H.G. ZACHMANN; Der Einfluß von Zwischenzuständen bei der Konformationsänderung von Kettenmolekülen auf das zweite Moment, Kolloid-Z.-Z.Polym. 253-527-1975

33) SCHMEDDING, P., H.G. ZACHMANN; Kolloid-Z.-z.Polym. 250-1105-1972

34) SCHMEDDING, P., H.G. ZACHMANN; Kolloid-Z.-Z.Polym. 253-441-1975

36) GÖLZ, L.F., H.G. ZACHMANN; Spin-Echo-Untersuchungen an Paraffinen und PE im Schmelzzustand, Makromol.Chem. 176-2721-1975

37) McBRIERTY, V.S. and McDONALD,I.R.; NMR in linear and branched PE, Polymer 16(2)-125-1975

38) KITAMARU, R., F. HORII, S.H. HYON; Proton magnetic reronance Sudies of the Phasestructure of Bulk Crystallized Linear Polyethylene, Journ.Polym.Sci. Phys. 15-821-1977

39) KITAMARU, R., F. HORII, S.H. HYON; Journ.Polym.Sci. Phys. 16-265-1978

40) BERGMANN, K.; Study of the molecular motions of Polyethylene by line-shape Analysis of Broadline Proton NMR Spectra, Journ.Phys.Sci. Phys. 16-1611-1978

41) KLOVER, W., W. RULAND; NMR-Studies of semicrystalline Polymers using pulse techniques, Progr. Colloid & Polymer Sci 64-255-1978

42) BUNN, C.W.; Trans Faraday Soc. 35-482-1939

43) BUNN. C.W.; Renfrew + Morgan: Polythene, Interscience, New York 1960

44) WALTER, E.R., F.P. REDING; Journ.Polym.Sci. 21-561-1956

45) GUBLER, M.G., A.J. KOVACS; Journ.Polym.Sci. 34-551-1959

46) COLE, E.A., D.R. HOLMES; Journ.Polym.Sci. 46-245-1960

47) SWAN, P.R.; Journ.Polym.Sci. 42-525-1960

48) SWAN, P.R.; Journ.Polym.Sci. 56-403-1962

49) KOJIMA, H., K. YAMAGUCHI; Kobunski Kagaka 19-715-1962

50) CHIANG, R., P.J.`FLORY; Journ.Amer.Chem.Soc. 83-2857-1961

51) JACKSON, J.B., P.J. FLORY, R. CHIANG; Trans.Faraday.Soc. 59-1906-1963

52) ZUGENMAIER, P., H.J. CANTOW; Kolloid-Z.-Z.Polym. 230-229-1969

53) WOBSER, G., S. BLASENBREY; Kolloid-Z.-Z.Polym. 241-985-1970

54) KOBAYASHI, Y., A. KELLER; Polymer 11-114-1970

56) KAVESH, S., J.M. SCHULTZ; Journ.Polym.Sci. A2,9-85-1971

55) KAVESH, S., J.M. SCHULTZ; Journ.Polym.Sci. A2,8-243-1970

57) WUNDERLICH, B.; Macromolecular Physics, Academic Press, New York u. London 1973

58) TRAPPENIERS, N.J., C.J. GERRITSMA, P.H. OOSTING; The measurement of NMRelaxation time T_1 in Polymers by means of spin echo technique, Physica 30-997-1964

59) BOHN, L.; Kolloid-Z.-Z.Polym. 194-10-1964

60) HOFFMANN, J.D., G. WILLIAMS, E. PASSAGLIA; Analysis of the α,β and γ Relaxations in PCFE and PE: Dielectric and mechanical Properties, Journ.Polym.Sci. C,14-173-1966

61) WADA Y. u.a.; Relaxations in Crystalline, Paracrystalline and Glassy Phases in Polymers, Journ.of Polym.Sci. C15-101-1966

62) ILLERS, K.H.; Mechanisches Relaxationsverhalten und Struktur teilkrist. Polym., Kolloid-Z.-Z.Polym. 231-622-1967

63) PECHHOLD, W.; Molekülbewegung in Polymeren, Kolloid-Z.-Z.Polym. 228-1-1968

64) STEHLING, F.C., MANDELKERN, L.; The Glass Temperature of lin. PE, Macromolecules Vol 3 No 2-242-1970

65) ILLERS, K.H.; Die Glastemperatur der amorphen Bereiche in partiell-kristallinem Polymethylen, Kolloid-Z.-Z.Polym. 250-426-1972

66) KAKIZAKI, M., T. HIDESHIMA; Multiple Relaxation in α- and γ-loss Bands in PE, J.Macromol.Sci.-Phys. B8-367-1973

67) BOYER, R.F.; Glassy Transitions in semicrystalline Polymers, J.Polym.Sci. Sympos. 50-189-1975

68) BOYER, R.F.; Transitions and Relaxations, Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technologie Suppl. Vol. II

69) BERTICAT, P. u.a.; Depolarisation thermocurrent and dielectric study in Polyethylene, Macromol. Chem. 177-1583-1976

70) LAM, R., P.H. GEIL; The T_g of amorphous Linear PE: A torsion braid analysis, Polymer Bulletin 1-127-1978

71) ABRAGAM, A.; Nuclear Magnetism, University Press, Oxford 1961

72) DIEHL, FLUCK, KOSFELD; Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles and Progress, Vol. 4: Natural and Synthetic High Polymers, Springer, Berlin 1971

73) FARRAR, T.C. u. E.D. BECKER; Pulse and FT-NMR, Introduction to Theorie and Methods, Academic Press, New York-London

74) POOLE, C.P.Jr. and H.A. FARACH; Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, New York 1971

75) SLICHTER, C.P.; Prinziples of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1963

76) SLONIN, LYUBIMOV; NMR of Polymers, Plenum Press, New York 1970

77) ZURMÜHL, R.; Matrizen, Springer, Berlin 1964

78) HELD, G.; Dissertation, Stuttgart 1974

79) GROBER, W.; Morphologie und Eigenschaften von ..., Dissertation, Marburg 1976

80) VOELKEL, R.; NMR-Untersuchung der Kettenrückfaltung in lösungskristallisiertem Polyäthylen, Dissertation, Mainz 1978

81) LEROY, E.A.; X-Ray diffraction methods in Polymer Science, Wiley, New York 1969

82) RULAND, W.; Acta Cryst. 14-1180-1961

83) RULAND, W.; Faserforsch. Textiltechn. 15-533-1964

84) RULAND, W.; Faserforsch. Textiltechn. 18-59-1967

Citydruck · Haugerglacisstraße · 8700 Würzburg